FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

134. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1952

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Arbeiten sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 134 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Ballczo, H., Steigerung der Genauigkeit in der Maßanalyse bei Verwendung ganz verdünnter Lösungen durch: Nacheichung, Faktornormung, Doppeltitration. Mit 2 Textabbildungen 321

Pfeil, E., u. **G. Schroth,** Mercurimetrische Formaldehydbestimmung 333

Täufel, K., H. Iwainsky u. **R. Reiss,** Bemerkung zur quantitativen Bestimmung von Sacchariden nach ihrer papierchromatographischen Trennung 335

Schormüller, J., u. **J. Walter,** Untersuchungen zur chemischen Bestimmung von Threonin und Serin. Mit 1 Textabbildung 337

Frey, H. E., Über die Bestimmung der einzelnen mineralischen Füllstoffe in Gummimischungen. Mit 1 Textabbildung 352

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Steigerung der Genauigkeit in der Maßanalyse bei Verwendung ganz verdünnter Lösungen durch: Nacheichung, Faktornormung, Doppeltitration.

Von

H. Ballczo.

(Eichungen von O. Kaufmann.)

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. August 1951.)

Nicht selten wird den maßanalytischen Methoden, besonders bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen, keine allzu große Genauigkeit zugebilligt. Meist wird der Gravimetrie der Vorzug gegeben.

Dafür bestehen zunächst gute Gründe. Die geeichten Maßkolben, Pipetten und Büretten, die zur Messung der Volumina dienen, besitzen bereits laut Eichschein einen zulässigen Fehler (Unsicherheit) bis zu 0,2%; für die Büretten kann bei sorgfältiger Herstellung größere Genauigkeit garantiert werden. (Allgemein weniger als ein halber Teilstrich der Feinteilung).* Wenn man bedenkt, daß bei den meisten volumetrischen Bestimmungen mindestens zwei derartige Geräte verwendet werden, ferner Temperaturdifferenzen von 5° C bei schon 0,1-n Lösungen Fehler bis zu mehr als 0,1% bedingen und diese sich weiter addieren können, scheint obige Meinung der größeren Ungenauigkeit maßanalytischer Bestimmungen nicht unbegründet. Die Ausdehnung der Glasgefäße spielt fast keine Rolle, da bei gleicher Temperaturdifferenz der entstandene Fehler in der Größenordnung von 0,01% gelegen ist. Hingegen kommt bei sehr verdünnten Lösungen der schon recht beachtliche Indicatorfehler hinzu, der es meist unmöglich macht, die Lösungen genau einzustellen, d. h. ihren genauen, theoretischen Titer zu bestimmen. Trotzdem kann man bei geeigneten Maßnahmen, wie Nacheichung, Faktornormung und Doppeltitration die Genauigkeit der volumetrischen Bestimmungen derart gesteigert werden, daß diese derjenigen der Gravimetrie nicht mehr nachzustehen braucht.

A. Nacheichung.

Die einfache Überprüfung der zur Maßanalyse verwendeten Pipetten sowie Büretten läßt erkennen, daß die als Eichgrenze festgesetzte sehr

* In letzter Zeit werden von der Fa. P. Haack, Wien IX, auch Pipetten größerer Genauigkeit (mit halber Fehlergrenze) hergestellt.

hohe Fehlertoleranz (Tab. 1) weit unterschritten werden kann. Aus Tab. 2 ersieht man die reproduzierbare Fehlerbreite mit rund 10—100mal größerer Genauigkeit. Eine Pipette von z. B. 10 ml Inhalt gestattet die Messung ihres Volumens nicht, wie im Eichschein aufscheint, auf ± 0,15 %,

Tabelle 1. *Zulässige Pipettenfehler laut österr. Eichschein.*

Vollpipetten bis zu:		
2 ml	0,006 ml,	das ist ein Fehler bis zu ± 0,3 %
5 ml	0,010 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,2 %
10 ml	0,015 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,15%
20 ml	0,020 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,1 %
30 ml	0,025 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,08%
50 ml	0,035 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,07%
50 ml selbst	0,050 ml,	„ „ „ „ „ „ ± 0,1 %

sondern mindestens auf ± 0,01 %. Die Nacheichung der Pipetten erfolgte mit doppelt destilliertem Wasser von bekannter Temperatur. Die gut fettfrei gereinigten Pipetten sind nur mit Papierstreifen oberhalb der Eichmarke umfaßt worden. Die Sollwerte wurden nach Tab. 14a von Küster-Thiel[1] für die Normaltemperatur von 20° C berechnet. Wiederholte Nacheichungsversuche stimmten so bei Berücksichtigung der Temperatur sowie der Wartezeit von 15 sec. nach Ablauf und ein-

Tabelle 2. *Nacheichung der Meßpipetten.*

Bezeichnung	Sollwert 20° C	Eichwert 20° C	Abweichung von Sollwert	Abweichung von Eichwert	Anmerkung
AEW 12507	10 ml	10,0140	+ 0,140%		6mal abgestr. 15 sec Wartezeit
AEW 12507	10 ml	10,0093	+ 0,093%	± 0,003%	1mal abgestr.
AEW 12507	10 ml	10,0100	+ 0,100%		15 sec Wartezeit
APZ 2863	25 ml	25,0067	+ 0,027%	± 0,003%	„
APZ 2863	25 ml	25,0053	+ 0,021%		
AEW 10807	1 ml	0,9981	— 0,19 %		
AEW 10807	1 ml	0,9977	— 0,22 %	± 0,03 %	
AEW 10807	1 ml	0,9984	— 0,16 %		
AEW 10807	1 ml	0,9981	— 0,19 %		
AEW 11585	2 ml	1,9973	— 0,135%		
AEW 11585	2 ml	1,9974	— 0,130%	± 0,008%	„
AEW 11585	2 ml	1,9972	— 0,140%		
AEW 11585	2 ml	1,9975	— 0,125%		
ungeeicht	6 ml	5,9601	— 0,665%		
ungeeicht	6 ml	5,9601	— 0,665%	± 0,003%	„
ungeeicht	6 ml	5,9599	— 0,668%		
ungeeicht	6 ml	5,9602	— 0,663%		

maligem Abstrich* der Pipette auf wenige Tausendstelprozent überein. Dabei ist es allerdings notwendig, die Temperatur auf mindestens ein Zehntel Grad genau abzulesen, da eine Temperaturdifferenz von fünf Zehntel Grad bei 0,1 n wäßrigen Flüssigkeiten und reinstem Wasser bereits einen Volumsfehler von etwa 0,01 % verursacht.

Tabelle 3. *Nacheichung der Maßkolben.*

Bezeichnung	Sollwert 20 ° C	Eichwert 20 ° C	Abweichung von Sollwert	Abweichung von Eichwert	Anmerkung
ungeeicht	15 ml	14,9948	— 0,035%		
ungeeicht	15 ml	14,9950	— 0,033%	± 0,002%	enger Hals,
ungeeicht	15 ml	14,9953	— 0,031%		Einguß.
ungeeicht	15 ml	15,0730	+ 0,486%		starker Hals,
ungeeicht	15 ml	15,0730	+ 0,486%	± 0,000%	Einguß.
ungeeicht	10 ml	9,9345	— 0,655%		
ungeeicht	10 ml	9,9345	— 0,655%		
ungeeicht	10 ml	9,9347	— 0,653%	± 0,002%	Einguß.
ungeeicht	10 ml	9,9348	— 0,652%		
Nr. 22					
ungeeicht	10 ml	10,0164	+ 0,164%		
Nr. 22	10 ml	10,0168	+ 0,168%	± 0,002%	Einguß.
Nr. 22	10 ml	10,0166	+ 0,166%		
Nr. 39					
ungeeicht	20 ml	20,0216	+ 0,108%		
Nr. 39	20 ml	20,0218	+ 0,109%	± 0,001%	Einguß.
Nr. 39	20 ml	20,0220	+ 0,110%		
Nr. 39	20 ml	20,0221	+ 0,110%		

Büretten zeigen bei richtiger Verwendung, d. h. bei Ablauf im fettfreien Gerät und Beachtung der Nachlaufzeit von 30 sec, ebenfalls reproduzierbare Fehler derselben, viel geringeren Größenordnung. So konnte W. Hurka[2] mit einer Ablaufbürette das Volumen bis auf wenige Tausendstelprozent reproduzieren. Der zugelassene Eichfehler ist bei einer kalibrierten Mikrobürette geringer als die Hälfte des mit Teilstrichen angezeigten kleinsten Teilvolumens. Eine 5 ml-Bürette, welche in 0,01 ml geteilt ist, besitzt z. B. eine Fehlerbreite von höchstens ± 0,005 ml (der Tropfengröße entsprechend) und somit einen Fehler von weniger als ± 0,10 %. Damit ist jede Nacheichung bedeutungslos, da ihre Berücksichtigung nur Bruchteile von Tropfen ausmachen würde.

* Bei öfterem Abstrich entstehen größere Abweichungen vom Eichwert, welcher meist nur den einmaligen Abstrich berücksichtigt (vgl. hierzu Tab. 2).

B. Faktornormung.

In der Literatur wurden die Faktoren verschieden konzentrierter Maßflüssigkeiten lediglich hinsichtlich ihrer Konzentration vereinheitlicht[3]. Man hat vorgeschlagen, die Faktoren von 0,1-, 0,01- usw. normalen Lösungen stets auf die 1 normale Lösung zu beziehen und daher für den Faktor 1 der 0,1 n Lösung 0,100 und für den Faktor 1 der 0,01 n Lösung 0,0100 zu schreiben. Trotz der Abhängigkeit des Faktors einer Maßlösung von der Temperatur wurde diese bisher nur über eine Volumskorrektur ausgeglichen.

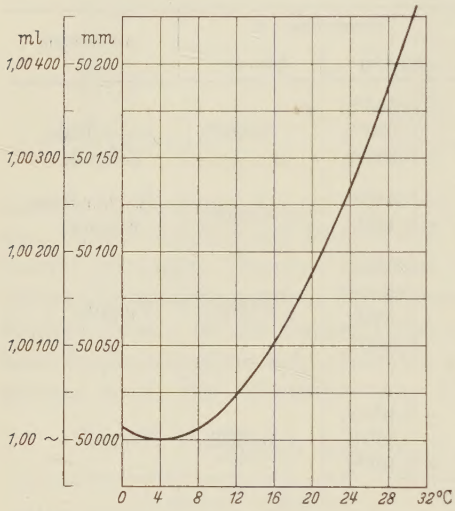

Abb. 1. Grammvolumen des Wassers in ml. 1,00000 ml = 50000 mm.

Vorteilhafter läßt sich jedoch diese Temperaturabhängigkeit des Faktors einer Lösung, die schwächer als 0,1 n ist, direkt berücksichtigen, indem man diesen selbst auf die Normaltemperatur von 20° C bezieht.

Die Abhängigkeit des Faktors von der Temperatur ergibt sich ebenso wie die der Konzentration aus der verkehrten Proportionalität zu dem Volumen. Der Faktor f einer Lösung ist als unbenannte Zahl, welche angibt, wieviel mal stärker oder schwächer eine Lösung als ihr Nennwert (n) ist, nichts anderes als eine „getarnte" Konzentrationsangabe in f. n Äquivalenten. Demnach ergibt sich:

$$v_{20} : v_t = c_t : c_{20} = f_t : f_{20}$$

$$f_t = \frac{v_{20}}{v_t}.$$

Die anomale Abhängigkeit des Wasservolumens** von der Temperatur (vgl. Abb. 1) läßt für v_t keine einfache Temperaturfunktion ableiten, so daß man gezwungen ist, den Wert für dasselbe graphisch zu ermitteln.

Setzt man für das Verhältnis der in Glasgefäßen* gemessenen Volumina** K_t, so erhält man die vereinfachte Form:

* Die Ausdehnung des Glases wird mitberücksichtigt, so daß auch größere Temperaturdifferenzen genau genug korrigiert werden können.

** Das in ml angegebene Volumen 1 g luftfreien Wassers für die verschiedenen Temperaturen wurde dem Tabellenwerk: Landolt-Börnstein, 1. Band d. Hw. 5. Auflage, Berlin, Springer 1923, Seite 75, entnommen.

$$f_t = K_t \cdot f_{20} \tag{1}$$

Dieser Wert für K_t ergibt sich durch Messung des Flüssigkeitsvolumens v_t in den den Glasgefäßen von der Temperatur t tatsächlich entsprechenden Rauminhalten I_t. Durch die Ausdehnung des Glases verändert sich der Rauminhalt I eines Glasgefäßes[4] nach der Gleichung:

$$I_t = I_{20} \cdot [1 + \alpha\,(t - 20)] \quad I_{20} = \text{Rauminhalt der Einheit.}$$

Dadurch erhält man das scheinbare an den Glasgefäßen wirklich ablesbare Volumen V_t:

$$V_t = \frac{v_t}{I_t} \qquad K_t = \frac{V_{20}}{V_t}.$$

Für die Normaltemperatur von 20° C wird der Rauminhalt I_t eines Glasgefäßes gleich seinem wahren Rauminhalt I_{20} (= eine Einheit) oder, anders ausgedrückt, das abgelesene Volumen V_{20} gleich seinem wahren Volumen v_{20}. Somit ist:

$$K_t = \frac{v_{20}/I_{20}}{v_t/I_t} = \frac{1}{v_t/I_t} = \frac{I_t}{v_t} = \frac{I_{20}\,[1 + \alpha\,(t - 20]}{v_t} = \frac{v_{20}}{v_t} \cdot [1 + \alpha\,(t - 20)]$$

und:

$$\log\ K_t = \log\left\{\frac{v_{20}}{v_t} \cdot [1 + \alpha\,(t - 20)]\right\} \qquad \alpha = \frac{1}{40000} \tag{2}$$

Logarithmiert man endlich auch Gleichung (1), so erhält man den einfachen Ausdruck:

$$\log f_t = \log f_{20} + \log\ K_t \tag{3}$$

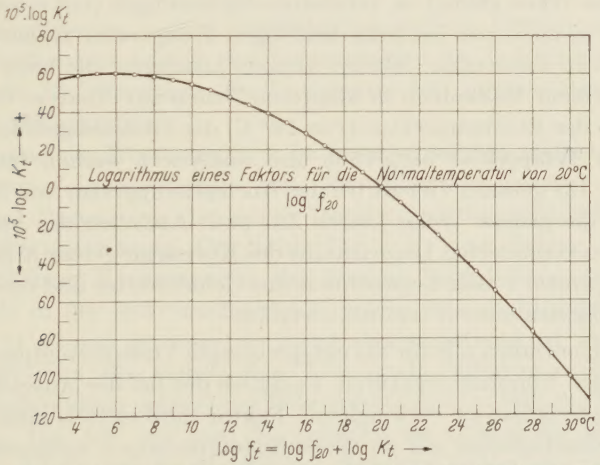

Abb. 2. Logarithmus des Temperaturfaktors K_t. Berechnet für das Arbeiten in Glasgefäßen mit Wasser und 0,1 n Lösungen. Eichtemperatur 20° C.

$$K_t = \frac{v_{20}}{v_t}\left(1 + \frac{t - 20}{40\,000}\right).$$

welcher zur Berechnung des logarithmischen Faktors einer Lösung von beliebiger Versuchstemperatur sofort angewandt werden kann. Der dazu notwendige logarithmische K_t-Wert wird Abb. 2 entnommen, die

den 100000fachen Logarithmus von K_t gegen die Temperatur aufgetragen enthält. Die Kurve verläuft nur annähernd linear, und zwar für ganz kleine Temperaturbereiche von höchstens 2—3° C. Ihre absolute Neigung nimmt mit ansteigender Temperatur verhältnismäßig stark zu, so daß der auf ein Temperaturintervall von 1° C entfallende Fehler von Null (bei + 6° C)* bis 0,03% (bei + 30° C) ansteigt. Jeder Millimeter des logarithmischen Ordinatenwertes ($= 10^5 \cdot \log K_t$) entspricht im Mittel rund 0,0023% des Numeruswertes eines Faktors. Daraus läßt sich eine überschlagsmäßige Korrektur des numerischen Faktors einer Lösung sofort berechnen:

z. B.: Für die Temperatur $t = 14°$ ist $\log K_t = + 0{,}00039$ der dabei auftretende Fehler . . . $0{,}0023 \cdot 39 = 0{,}090\%$

der Faktor ist demnach um 0,09% zu vergrößern, entsprechend einem um 0,09% stärkeren Wirkungswert.

Den genau korrigierten Wert erhält man durch Einsetzen in Gleichung (3) mit einem relativen Fehler von weit weniger als 0,01%.

Außerdem kann man jeden bei beliebiger Temperatur ermittelten Faktor mit Hilfe obiger Gleichung (3) durch Zu- bzw. Abziehen des nach dem Vorzeichen veränderten logarithmischen Korrekturwertes zu seinem Logarithmus auf die Normaltemperatur von 20° umrechnen:

$$\log f_{20} = \log f_t - \log K_t .$$

Auf diese Weise gelingt es, verdünnte Maßlösungen (mit einer Normalität $\leqq 0{,}1$ n) nicht nur bei jeder beliebigen Temperatur zu bereiten, sondern auch zu verwenden. Ebenso können Lösungen, die nach dem Auffüllen in einem Maßkolben in aliquoten Teilen zur Analyse dienen, unbeschadet der Eichtemperatur (von 20° C) des Glasmeßgefäßes bei einer beliebigen Temperatur aufgefüllt und analysiert werden (auch gravimetrisch). Ihr genauer Gehalt bei der Normaltemperatur von 20° C kann dann auf die gleiche Weise (durch Zu- bzw. Abziehen des nach seinem Vorzeichen veränderten Logarithmus des Korrekturwertes K für die Versuchstemperatur t zum Logarithmus des Gehaltwertes und darauffolgendes Antilogarithmieren) ermittelt werden.

Dadurch entfallen alle für die entsprechende Versuchstemperatur sonst notwendigen Volumskorrekturen. Lediglich der bei der Ausrechnung der Analysenergebnisse zu verwendende Faktor muß mittels eines logarithmischen Zusatzgliedes auf die Versuchstemperatur t umgerechnet werden. Da bei Berechnung des Korrekturwertes K_t die Ausdehnung der Glasgefäße mitberücksichtigt wurde, ist der Fehler auch bei größeren Temperaturabweichungen stets kleiner als 0,01%, vorausgesetzt, daß alle

* Zufolge Mitberücksichtigung der Wärmeausdehnung des Glases, welche in ihrer Wirkung der Wärmeausdehnung des Wassers entgegenwirkt, tritt das Kurvenmaximum statt, wie zu erwarten bei + 4° C, erst bei + 6° C auf.

Volumsmessungen bei einer mindestens bis auf $\pm$ 0,2° C konstanten Temperatur ausgeführt und sonst keine Fehler gemacht wurden. Dabei können für die genauen Volumswerte von Pipetten, Büretten und Maßkolben die auf die Normaltemperatur von 20° C umgerechneten Eichwerte direkt benutzt werden. Der Vorteil der Faktornormung auf die Temperatur von 20° C ist demnach in der bloß einmaligen Berücksichtigung der Temperatur bei der Berechnung des Faktors zu erblicken.

C. Doppeltitration.

Eine weitere für die maßanalytische Genauigkeit ins Gewicht fallende Fehlerquelle ist gerade bei sehr verdünnten Lösungen der Indicatorfehler. Der Endpunkt einer Titration wird meist durch eine als Indicator verwendete organische Farbbase oder -säure angezeigt. Während der prozentuale Fehler (auch Titrierfehler in Prozenten) nach I. M. Kolthoff[5] sowohl von dem Anfangsvolumen V als auch von dessen Normalität n abhängig ist:

$$\text{Titrierfehler} = \frac{a^2 \cdot v - L \cdot v}{a \cdot V \cdot \text{n}} \cdot 100\%$$

wobei a die Empfindlichkeit des Indicators in Äquivalenten der zugesetzten Maßflüssigkeit je Liter bedeutet, hängt der absolute Titrationsfehler oder kurz Indicatorfehler:

$$\frac{a^2 \cdot v - L \cdot v}{a}$$

nur vom Endvolumen v, dem Löslichkeitsprodukt L (Fällungsanalysen), der Empfindlichkeit a sowie der Konzentration des Indicators, der Verdünnung der Maßflüssigkeit, der Temperatur und anderen Faktoren von geringerer Bedeutung ab.

Dieser absolute Titrationsfehler ist bei den meisten maßanalytischen Bestimmungen (ausgenommen die Neutralisationsanalyse schwacher Säuren und Basen) von der durch Titration zu bestimmenden Menge eines Stoffes unabhängig. Der Salzfehler, d. h. jener Fehler, der durch die verschiedene Konzentration der übrigen Begleit-Ionen verursacht wird, spielt in der Mikromaßanalytik, sofern man nicht extrem kleine Volumina (1 ml und darunter) zu verwenden gezwungen ist, keine Rolle.

Ermittelt man den Gehalt einer Lösung als Differenz zweier auf ein gleiches Endvolumen gebrachten Mikrotitrationen, so fällt der Indicatorfehler weg. Die Art, wie man das erreicht, ist an und für sich gleichgültig. Im Laufe meiner praktischen Arbeiten haben sich bisher drei solcher Möglichkeiten (Doppeltitration, Rücktitration und Kombinationstitration) ergeben.

a) Die Doppeltitration[6, 7]:

Die zu untersuchende Lösung wird in ein kleines Maßkölbchen von etwa 50 ml Inhalt gespült und bei der Versuchstemperatur aufgefüllt.

Daraus pipettiert man a ml (40 ml) und b ml (10 ml) je in ein gleich großes Titriergefäß, setzt die gleiche Indicatormenge zu und titriert auf das gleiche Endvolumen. Praktisch wird dem Kölbchen nur der Teil a mit einer nachgeeichten Pipette (40 ml) entnommen, da der Rest (10 ml) in das zweite gleich große Titrierkölbchen einfach übergespült wird.

$$a = \frac{4}{5}x = a' + f$$

$$b = \frac{1}{5}x = b' + f$$

$$a - b = \frac{3}{5}x = a' - b'$$

a, b = wahrer Verbrauch in ml
a', b' = theoretischer Verbrauch in ml
x = Gesamtmenge in ml
f = Indicatorfehler in ml

$$x = (a - b)\frac{5}{3} = (a - b) \cdot \frac{50 \text{ ml}}{(40 - 10) \text{ ml}} = (a - b) \cdot F_{20}$$

Um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, wird der Faktor F^*_{20} durch Nacheichung sowohl des Maßkölbchens als auch der verwendeten Pipetten bzw. des sich daraus ergebenden Volumens ermittelt.

Tabelle 4. *Errechnung des Faktorwertes F_{20} aus den Eichwerten.*

Kombination von: Kolben (c) mit Pipetten (a, b)		$F_{20} = \frac{c}{a - b}$		Relative Fehler
Sollwert	Eichwert	Sollwert	Eichwert	
c . . . 10 ml	9,9346 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	2,5	2,5070	+ 0,28%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 10 ml	10,0190 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	2,5	2,5282	+ 1,13%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 10 ml	9,9915 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	2,5	2,5213	+ 0,85%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 10 ml	10,0168 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	2,5	2,5276	+ 1,10%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 15 ml	15,0730 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	3,75	3,8037	+ 1,43%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 15 ml	14,9950 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	3,75	3,7840	+ 0,91%
b . . . 2 ml	1,9973 ml			
c . . . 15 ml	15,0730 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	3,00	3,0377	+ 1,25%
b . . . 1 ml	0,9981 ml			
c . . . 10 ml	10,0190 ml			
a . . . 6 ml	5,9601 ml	2,00	2,0191	+ 0,95%
b . . . 1 ml	0,9981 ml			

* Für $t = 20°$ C.

Tab. 4 bestätigt die Notwendigkeit dieser Maßnahme. Kleine Fehler verdoppeln sich unter Umständen durch die im Nenner auftretende Differenz, wodurch Fehler bis zu rund 1,5% leicht auftreten können. Es genügt dabei, die für 20° C ermittelten Eichwerte einzusetzen, auch wenn die Versuchstemperatur von dieser Normaltemperatur stark verschieden ist. Wie im vorigen Kapitel bereits dargelegt, ist lediglich die Versuchstemperatur konstant zu halten; außerdem muß der Faktor F_{20} als reine Verhältniszahl dreier Volumsgrößen temperaturunabhängig sein. Der so bestimmte Faktor ist auf Lebensdauer der einmal verwendeten Maßgefäße verwendbar.

b) Rücktitration[8]:

Viel einfacher erreicht man dieses Ziel der Ausschaltung des Indicatorfehlers mit Hilfe der Rücktitration bei gegebener Vorlage und Bestimmung des Leerwertes derselben unter *gleichen Volums- und Konzentrationsbedingungen* des verwendeten Indicators. Bei Vorlage einer bestimmten Menge Maßlösung werden a ml im Leerwert und nach Zugabe einer diese vorgelegte Maßlösung verbrauchenden Menge der zu bestimmenden Substanz x, b ml der ihr entsprechenden Maßlösung verbraucht:

$$a = a' + f$$
$$b = a' - x + f$$
$$a - b = x.$$

Man benötigt hierbei weder einen Maßkolben noch eine geeichte Pipette. Es genügt die Zugabe einer stets gleichbleibenden Maßflüssigkeitsmenge, die auf das gleiche Volumen gebracht und mit derselben Indicatormenge versetzt, immer der Menge a der zweiten Maßflüssigkeit entspricht. Solcherart läßt sich z. B. auch das bei der Lithiumbestimmung[9] erhaltene Lithiummetaborat vereinfacht bestimmen. Danach löst man das erhaltene Lithiummetaborat in einer bestimmten Menge (etwa 2 ml) 0,02 n Salzsäure und titriert die überschüssige Salzsäure mit 0,002 n Natriumtetraboratlösung gegen Methylrot-Mischindicator zurück. Dabei sind die Endpunktsverhältnisse ideal gleich, da auch die sowohl beim Lösen des Lithiummetaborates als auch bei der Rücktitration der überschüssigen Salzsäure mit der Boraxlösung freiwerdende schwache Borsäure (deren Konzentration[7] kleiner als 0,03 m zu halten ist) genau der Menge vorgelegter Salzsäure entspricht und somit in beiden Fällen gleich groß ist.

c) Kombinationstitration:

Für den Fall, daß man für einen Stoff keine entsprechende oder aus Gründen des Umschlages passende Maßflüssigkeit zur Rücktitration verwenden kann, hat sich die sogenannte Kombinationstitration bestens bewährt. Auch sie beruht auf der Bildung eines Differenzwertes aus zwei Titrationen, so daß auch hier der Indicatorfehler eliminiert werden

kann. Zunächst wird die zu ermittelnde Menge x eines Stoffes durch Zugabe einer genau bekannten Menge y des gleichen Stoffes vermehrt und titriert (a ml Verbrauch). Dann wird als Leerwert die Menge y unter den gleichen Bedingungen wie bei a bestimmt (b ml Verbrauch). Die Differenz aus beiden Verbrauchswerten ergibt den fehlerfreien Wert x:

$$\begin{aligned} a &= x + y + f \\ b &= O + y + f \\ \hline a - b &= x . \end{aligned}$$

Dieses Verfahren ermöglichte erstmalig die exakte volumetrische Bestimmung kleinster Fluormengen[10].

Tabelle 5.

Hilfstabelle für die log K_t-Kurve.

$K_t = \frac{v_{20}}{v_t} \cdot \frac{40\,000 + (t - 20)}{40\,000}$ ergibt für die:

Temperatur	log K_t	$10^5 \cdot \log K_t$	Temperatur	log K_t	$10^5 \cdot \log K_t$
0° C	0,00049 (3)	49,3	21	0,00008 (2)	8,2
1	53 (0)	53,0	22	16 (7)	16,7
2	55 (8)	55,8	23	25 (7)	25,7
3	58 (0)	58,0	24	35 (0)	35,0
4	59 (4)	59,4	25	44 (8)	44,8
5	60 (2)	60,2			
			26	0,00055 (0)	55,0
6	0,00060 (2)	60,2	27	65 (6)	65,6
7	59 (7)	59,7	28	76 (7)	76,7
8	58 (5)	58,5	29	88 (1)	88,1
9	56 (7)	56,7	30	100 (2)	100,2
10	54 (3)	54,3			
			31	0,00112 (7)	112,7
11	0,00051 (3)	51,3	32	125 (6)	125,6
12	47 (7)	47,7	33	138 (5)	138,5
13	43 (7)	43,7	34	151 (9)	151,9
14	39 (1)	39,1	35	165 (5)	165,5
15	33 (9)	33,9			
16	0,00028 (2)	28,2			
17	21 (9)	21,9			
18	15 (1)	15,1			
19	7 (8)	7,8			
20	0	0			

Ganz allgemein hat die Doppeltitration den Vorteil, von den Umschlagsfarbtönungen, wie sie in der Acidimetrie etwa bei Methylorange oder bei der Bestimmung der Fluor-Ionen und Verwendung von alizarinsulfonsaurem Natrium immer wieder störend auftreten, weitgehendst unabhängig zu sein. Jeder Experimentator kann endlich mit dem ihm physiologisch am besten zusagenden Farbumschlagstonwert arbeiten, ohne da-

bei größere Fehler befürchten zu müssen. Weiter gestattet diese Methode — zumindest bei starken Säuren und Basen — weitgehendste Unabhängigkeit von der Indicatorwahl (vgl. hierzu Titerstellung ganz verdünnter Säuren unter Verwendung verschiedener Indicatoren[7]). Nicht zuletzt sei noch erwähnt, daß auch bei dieser Art der Doppeltitration (ebenso wie bei der Rücktitration) keinerlei Nacheichung erforderlich ist. Die in beiden Fällen zuzusetzende Menge y ist in ihrem Absolutwert uninteressant und bedarf daher keiner genauen Bestimmung ihres tatsächlichen Volumens (ebenso wie ihres Gehaltes). Einzig die genaue Reproduzierbarkeit dieses Volumens ist erforderlich.

Dazu genügt eine Pipette mit Capillarspitze und ihr richtiger gleichmäßiger Gebrauch (vgl. hierzu Kapitel A, Seite 322: Papierstreifen, Ablaufzeit, Abstrich und Temperatur!). Auf diese Weise ist auch die Einschleppung von zusätzlichen Fehlern auf ein Minimum reduziert, da ja, wie schon oben betont, die Messung von Rauminhalten auf wenige Tausendstelprozent genau erfolgen kann.

Der einzige maßgebliche Fehler für die Doppeltitration ist der Tropfenfehler. Dieser hängt außer von der Größe des Tropfens vor allem von dem zu ermittelnden Differenzverbrauch (a—b) ab. Die Größe der Einzelverbrauchswerte spielt dabei gar keine Rolle. Je größer der Differenzwert und je kleiner der Tropfen ist, desto genauer wird die Bestimmung. So wird z. B. eine gute Mikrobürette, deren Tropfengröße etwa 0,01 ml beträgt, einen Mindestdifferenzwert von 2 ml benötigen, soll der relative Fehler kleiner als 1% sein; hingegen erreicht man bei sorgfältiger Titration und einer Tropfengröße von 0,005 ml sowie einem Differenzbetrag von mehr als 5 ml bereits die fünffache Genauigkeit (weniger als 0,2% Fehler!). Bezeichnet man die Tropfengröße mit m, so ist der maximale Fehler bei einer Doppeltitration $2\,m$ und der prozentuale Fehler:

$$\frac{2 \cdot m \cdot 100}{(a - b)}\,\% = \text{Prozentuale Fehler.}$$

Zur Ausschaltung eines gegebenenfalls noch möglichen visuellen Umschlagfehlers wurde bei größtmöglichster Schichtdicke der Farbumschlag in einer Eprouvette beobachtet[12]. Die Durchmischung während der Titration erfolgte mittels eines zu einer ziemlich genau passenden Kugel erweiterten beiderseitig abgeschmolzenen Glasstabes (Glaskugelrührer).

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann behauptet werden, daß die Mikromaßanalyse durch die Einhaltung oben beschriebener Voraussetzungen, das sind genaue Kenntnis der verwendeten Volumsgrößen sowie der Temperatur im Verein mit der Doppeltitration nicht nur dieselbe Genauigkeit wie die der Makromaßanalyse erreicht, sondern darüber hinaus sogar eine Genauigkeitssteigerung erfahren kann. Solcherart kann man auch mit

ganz verdünnten Lösungen (0,01 n, 0,001 n) maßanalytische Bestimmungen mit $\pm$ 0,2% Fehler durchführen.

Die Eichversuche beweisen, daß man Volumsmessungen unter den vorhin geschilderten Bedingungen auf einige Tausendstelprozent, mindestens aber auf 0,01% genau reproduzieren kann. Die Beziehung des Faktors einer Lösung auf die Normaltemperatur von 20° C gestattet in einfacher Weise, sämtliche durch die Temperatur bedingten Volumsveränderungen mit einem einzigen logarithmischen Zusatzglied zum Logarithmus des Faktors zu berücksichtigen, d. h. unabhängig von Auffüll- und Eichtemperatur sowohl den Faktor einer Lösung zu bestimmen als auch unbeschadet der Versuchstemperatur und Ausdehnung der Glasgefäße mit diesem selbst genauest zu arbeiten und so Fehler bis zu 0,4% zu vermeiden. Die Rück- und Kombinationstitration ermöglichen endlich als besonders zu empfehlende Form der Doppeltitration, auch noch mit 0,01 n und 0,001 n Lösungen zu titrieren, ohne größere Fehler beim Titrationsendpunkt zu machen und ohne an bestimmte Indicatoren oder deren Umschlagstonwerte gebunden zu sein.

Durch diese fast fehlerfreien Korrekturen der Temperatur und des Volumens sowie der Ausschaltung des Indicatorfehlers kann man auch mit ganz verdünnten Lösungen größeren Anforderungen an Genauigkeit entsprechen. Die endgültige Genauigkeit wird nur mehr durch den Tropfenfehler bestimmt.

Literatur.

[1] Küster, F. W., u. A. Thiel: Logarithmische Rechentafeln. Berlin: W. de Gruyter. — [2] Hurka, W.: Mikrochem. **29**, 252 (1941). — [3] Kolthoff, I. M., u. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 541. New York: The Macmillan Company 1948. — [4] Küster, F. W.: Logarithmische Rechentafeln, S. 121. Berlin: Walter de Gruyter & Co. — [5] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse, Bd. 1, 2. Aufl., S. 119. Berlin: Springer 1930. — [6] Ballczo, H.: Chem. Ztg. **50**, 146 (1949). — [7] Ballczo, H., u. J. Sinabell: Mikrochem. **34**, 404 (1949); vgl. diese Z. **131**, 209 (1950). — [8] Muthenthaller, H.: Dissertation. Die mikroanalytische Bestimmung des Strontium-Ions in Mineralwässern, eingereicht an der phil. Fakultät der Universität Wien, 1950. — [9] Ballczo, H., u. J. Sinabell: Mikrochem. **35**, 178 (1950); vgl. Z. anal. Chem. **132**, 442 (1951). — [10] Ballczo, H., u. O. Kaufmann: Mikrochem. **38**, 237 (1951). — [11] Kolthoff, I. M.: a. a. O. S. 118 (Bd. 1). — [12] Ballczo, H., u. G. Mondl: Mikrochem. **36/37**, 997 (1951).

Dr. H. Ballczo, Wien IX, Garnisongasse 20.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Mercurimetrische Formaldehydbestimmung.

Von

Emanuel Pfeil und Günther Schroth.

(Eingegangen am 27. September 1951.)

Obwohl für die Bestimmung des Formaldehyds eine Reihe von Methoden bekannt ist, fehlt doch ein Verfahren, welches auch in Gegenwart von Metallsalzen oder oxydablen Verunreinigungen schnell zuverlässige Resultate liefert. Die Titration mit Ammoniak nach L. Legler[1] wird, wie W. Langenbeck[2] berichtet, durch Salze der Erdalkalien gestört, das colorimetrische Verfahren nach S. Hünig[3] arbeitet zwar exakt und liefert auch in Gegenwart anderer Aldehyde richtige Ergebnisse, es ist aber für Reihenuntersuchungen unbequem, da das Maximum der Färbung erst nach 3 Std erreicht wird. Die schnelle und zuverlässige jodometrische Methode von G. Romijn[4] versagt wiederum völlig in Gegenwart anderer oxydabler Substanzen. Die ebenfalls von G. Romijn stammende argentometrische Bestimmung ist wenig anfällig gegen Störungen, leider erfordert sie in der Originalausführung einen erheblichen Zeitaufwand.

Grundlage des argentometrischen Verfahrens: Formaldehyd verbindet sich in saurer Lösung fast augenblicklich mit Blausäure zum Glykolsäurenitril. Hat man einen bekannten Überschuß an Blausäure angewandt, so kann der unverbrauchte Rest derselben zurückgemessen und die Konzentration des Formaldehyds daraus bestimmt werden.

G. Romijn ermittelte die überschüssige Blausäure argentometrisch mit Silbernitrat und Rhodanid.

Da sich Silbercyanid mit Rhodan-Ionen umsetzt, muß ersteres vor der Titration mit Rhodanid abfiltriert werden. Besonders in Gegenwart der Kondensationsprodukte des Formaldehyds ist diese Filtration sehr zeitraubend.

Die Schwierigkeiten der Romijnschen Methode lassen sich jedoch beseitigen, wenn man den Überschuß an Cyanid nicht argentometrisch, sondern mercurimetrisch bestimmt. Man verwendet zweckmäßig Diphenylcarbazon als Indicator, dessen Umschlag von farblos nach violett auch in gefärbten Lösungen noch gut zu erkennen ist[5].

Zucker oder die Kondensationsprodukte des Formaldehyds stören die Titration nicht; entgegen den Angaben von G. Romijn kann jedoch Formaldehyd nicht neben Acetaldehyd titriert werden, da dieser ebenfalls Blausäure addiert. Das gleiche gilt von Valeraldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd. Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid

müssen vor der eigentlichen Analyse argentometrisch bestimmt und bei der Berechnung des Formaldehydgehaltes berücksichtigt werden. Reduktionsmittel, die Quecksilber(II)-Salze reduzieren, sind auszuschließen.

Arbeitsvorschrift.

Verwendete Lösungen: 0,1 n KCN-Lösung, nach Liebig gegen 0,1 n $AgNO_3$-Lösung eingestellt.

0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung, gegen KCN-Lösung von bekanntem Gehalt eingestellt. Indicator Diphenylcarbazon.

Indicatorlösung: 1 g Diphenylcarbazon auf 100 ml Methylalkohol.

Zur wäßrigen Formaldehydlösung gibt man für je 10 mg Aldehyd 5 ml der 0,1 n KCN-Lösung und insgesamt 6—8 Tropfen Indicator-Lösung, säuert mit 2 n Salpetersäure soweit an, daß die Farbe der Lösung eben verschwindet, und titriert sofort mit eingestellter $Hg(NO_3)_2$-Lösung zurück. Der Umschlagspunkt ist erreicht, wenn die auftretende Violettfärbung mindestens 1 min bestehen bleibt.

1 ml verbrauchter 0,1 n KCN-Lösung entspricht 3,00 mg Formaldehyd.

Beleganalysen.

Für alle angegebenen Analysen verwendeten wir eine Formaldehydlösung, deren Gehalt 1. gravimetrisch[6], 2. jodometrisch und 3. argentometrisch nach G. Romijn ermittelt worden war. 10,0 ml dieser Lösung enthielten nach 1. 31,1; 30,9 mg CH_2O, nach 2. 31,1; 31,2 mg CH_2O und nach 3. 31,1; 31,2 mg CH_2O, im Mittel aus den 6 Bestimmungen also 31,1 mg CH_2O.

Einwaage CH_2O in mg	Zusatz	Gefunden CH_2O in mg	Differenz in mg	Differenz in % der Einwaage
1,55		1,53	—0,02	—1,3
1.55		1,53	—0,02	—1,3
31,1		30,9	—0,2	—0,6
31,1		31,1	±0	±0
31,1		31,0	—0,1	—0,3
31,1		31,2	+0,1	+0,3
93,3		93,2	—0,1	—0,1
93,3		93,0	—0,3	—0,3
155,5		155,1	—0,4	—0,3
155,5		154,5	—1,0	—0,6
31,1	1,0 g Glucose	31,1	±0	±0
31,1	1,0 g „	31,2	+0,1	+0,3
31,1	150 mg Formaldehyd-kondens.-Produkte	31,1	±0	±0
31,1	Desgleichen	31,3	+0,2	+0,6

Literatur.

[1] Legler, L., Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1333 (1883). — [2] Langenbeck, W., Naturwiss. **30**, 30 (1942). — [3] Hünig, S., Biochem. Z. **313**, 31 (1942). — [4] Romijn, G., Diese Z. **36**, 18 (1897). — [5] Trtílek, J., Chem. Zbl. **1938** I, 1409; **1939** I, 191. — [6] Jonescu, V., u. C. Bodea: Bull. Soc. Chim. de France (4) **47**. 1408 (1930).

Dozent Dr. Emanuel Pfeil, Marburg, Chemisches Institut der Universität.

Aus dem Institut für Ernährungsforschung in Potsdam-Rehbrücke.

Bemerkung zur quantitativen Bestimmung von Sacchariden nach ihrer papierchromatographischen Trennung.

Von

K. Täufel, H. Iwainsky und R. Reiss.

(Eingegangen am 27. September 1951.)

Die von A. J. P. Martin, A. H. Gordon und R. L. M. Synge[1] für Aminosäuren entwickelte und später von S. M. Partridge[2] auf Zucker angewandte Verteilungschromatographie hat in den letzten Jahren eine fruchtbare Ausgestaltung vor allem dadurch erfahren, daß man von der ursprünglich nur qualitativen auch zur quantitativen Arbeitsweise übergehen konnte. Hierfür zieht man die Planimetrierung der Fleckengröße nach R. B. Fischer, D. B. Parons und G. A. Morrison[3], die sogen. „Retentionsanalyse" nach Th. Wieland[4], die radiometrische Bestimmung nach H. P. Kaufmann[5] sowie die hier interessierende Bestimmung mit Hilfe der sogen. „Ausschneidemethode" (F. Cramer[6]) heran. Die letzte Methode wurde bei eigenen Untersuchungen an Kohlenhydraten[7] angewandt. Sie macht es erforderlich, die getrennten, nicht durch eine Vorbehandlung sichtbar gemachten Komponenten nach dem Herausschneiden der entsprechenden Papierpartien zu eluieren und anschließend mit einer geeigneten Mikromethode quantitativ zu erfassen. Die Lage der einzelnen Verbindungen auf dem Papier kann entweder aus ihren R_F-Werten berechnet oder durch Vergleich mit den auf einem Parallelchromatogramm sichtbar gemachten Flecken ermittelt werden.

Bei dieser Arbeitsweise wurde es als ein wesentlicher Nachteil empfunden, daß die Ausmittlung des Ortes der einzelnen Komponenten mit einem zum Teil beachtlichen Unsicherheitsfaktor behaftet ist. Die Ursache hierfür liegt in der Abhängigkeit der Wanderungsstrecken von äußeren Faktoren. Im vorliegenden Fall waren hauptsächlich Temperaturschwankungen sowie Strukturunterschiede im verwendeten Papier (Schleicher & Schüll Nr. 597) von Einfluß. Es nimmt deshalb nicht wunder, daß bei einem nachträglichen Besprühen der von der Bestimmungssubstanz als frei angesehenen und deshalb nicht zur Eluierung verwendeten Papierpartien Farbflecke von wechselnder Größe auftraten und das Vorhandensein von Zucker anzeigten. Diese Mengen entziehen sich der quantitativen Erfassung und führen zu Fehlergebnissen. In Tab. 1 ist ein Beispiel für eine solche Analyse angegeben; es treten danach unter Umständen nicht unerhebliche Fehler auf, und die Reproduzierbarkeit ist nicht befriedigend[8].

Tabelle 1. *Eingesetzte und gefundene Menge von verschiedenen Zuckern.*

Art des Zuckers	Eingesetzte Menge mg	Gefundene Menge 1. Best. mg	Gefundene Menge 2. Best. mg
Glucose	3,96	3,22	3,84
Fructose	4,00	3,56	3,02
Maltose	3,40	2,78	3,36

Zur Überwindung der aufgezeigten Mängel dürfte sich der nachstehend angegebene Weg als gangbar erweisen, der darauf beruht, daß man die Lage der einzelnen Komponenten auf dem gleichen Chromatogramm jeweils in einem Teil sichtbar macht und einen anderen Teil desselben eluiert; man geht zweckmäßig folgendermaßen vor:

Auf einem genau 11,5 cm breiten und etwa 40—50 cm langen Papierstreifen wird etwa 4—5 cm vom oberen Rand eine Gerade gezogen, die durch 10 Punkte in gleiche Abschnitte unterteilt ist. Die Lösung des zu untersuchenden Gemisches von Zuckerarten — 0,2 ml — wird mit Hilfe einer Mikropipette in gleichen Anteilen auf die Punkte aufgebracht.

Nach dem Entwickeln und Trocknen des Streifens werden aus der Mitte und den beiden Seiten des Chromatogrammes 3 Streifen von genau je 0,5 cm Breite ausgeschnitten und auf diesen durch Besprühen mit einem geeigneten Reagens die Lage der getrennten Anteile sichtbar gemacht. Werden diese Streifen nun an ihren ursprünglichen Stellen wieder in das Chromatogramm eingefügt, so lassen die erhaltenen, sichtbar gemachten Flecke die Lage der zuckerhaltigen Partien auf den beiden nichtbehandelten, je 5 cm breiten Streifen zweifelsfrei erkennen. Die substanzhaltigen Stellen werden nun herausgeschnitten und eluiert. Hierzu legt man die Papierstücke in üblicher Weise zwischen zwei zusammengeklemmte Objektträger, die in dest. Wasser eintauchen. Der aus den Objektträgern überstehende Streifen hängt in einen vorgelegten gewogenen Kolben ein, in den das abtropfende, eluierend wirkende Wasser gesammelt wird. Man fängt genau (Wägung) 5 g der Lösung auf und bestimmt darin den Gehalt an Zucker, z. B. nach van der Kammer[9].

Die erhaltenen Werte werden auf die ursprüngliche Breite der Streifen (11,5 cm) umgerechnet (Faktor $\frac{11,5}{10,0} = 1,15$).

Es zeigt sich, daß bei dieser Arbeitsweise Fehler durch Wegschneiden von substanzführenden Papierpartien vermeidbar sind; ein Beispiel für viele der derart durchgeführten Bestimmungen ist in Tab. 2 zusammengestellt*.

Tabelle 2. *Eingesetzte und gefundene Menge an verschiedenen Zuckern.*

Art des Zuckers	Eingesetzte Menge mg	Gefundene Menge 1. Best. mg	Gefundene Menge 2. Best. mg
Glucose	3,96	3,92	3,95
Fructose	4,00	3,97	3,92
Maltose	3,40	3,36	3,36

* Die Arbeitsweise hat sich auch bei der Erfassung von Aminosäuren nach ihrer papierchromatographischen Trennung als gut brauchbar und zuverlässig erwiesen (H. Iwainsky).

Literatur.

[1] Martin, A. J. P., A. H. Gordon u. R. L. M. Synge: Biochem. J. **37**, 79 (1943). — [2] Partridge, S. M.: Biochem. J. **42**, 238 (1948). — [3] Fischer, R. G., D. B. Parons u. G. A. Morrison: Nature (Lond.) **161**, 764 (1948). — [4] Wieland, Th., u. E. Fischer: Naturwiss. **35**, 29 (1948). – Angew. Chem. **60**, 313 (1948). — [5] Kaufmann, H. P., u. J. Budwig: Fette u. Seifen **53**, 69 (1951). — [6] Cramer, F.: Angew. Chem. **62**, 73 (1950). – [7] Reiss, R.: Über das analytische, insbesondere das chromatographische Verhalten von Sacchariden mit besonderer Berücksichtigung des Honigs. – Dissertation, Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1951. H. Iwainsky: Analytische, insbesondere chromatographische Studien über die Melanoidinbildung. Dissertation Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1951. — [8] Vgl. auch H. Rüggeberg: Stärke **6**, 150 (1951). — [9] van der Kammer, J.: Chem. Werkbl. **1942**, 585.

Prof. Dr. K. Täufel, Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114—116.

Aus der Abteilung für Physiologie und Pharmakologie des Robert-Koch-Institutes für Hygiene und Infektionskrankheiten Berlin-Dahlem.

Untersuchungen zur chemischen Bestimmung von Threonin und Serin.

Von

Josef Schormüller und **Jutta Walter.**

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 1. Oktober 1951.)

Von den beiden Oxyaminosäuren Serin und Threonin wurde Serin schon 1865 von Cramer entdeckt und gehört somit zu den am längsten bekannten Eiweißbausteinen. Um die Existenz des Threonins wissen wir erst seit dem Jahre 1935, als W. C. Rose[1] gemeinsam mit M. Womak diese Säure aus einem Fibrinhydrolysat isolierte und sie als α-Amino-β-Oxybuttersäure identifizierte[2]. Da in ihr zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen, sind vier optische aktive Formen zu erwarten, die auch synthetisch dargestellt wurden. Auf Grund strukturchemischer Untersuchungen ergab sich, daß die in der Natur vorkommende Form des Threonins von der d(-)Threose abzuleiten und demnach als d(-)Threonin zu bezeichnen ist. Nur diese Konfiguration der Aminosäure ist bei der Ratte biologisch aktiv, dl-Threonin weist dementsprechend lediglich die halbe biologische Aktivität auf. Unter den essentiellen Aminosäuren ist Threonin die einzige Oxyaminosäure, zusammen mit Lysin scheint sie vor allem deshalb von besonderer biologischer Bedeutung und lebensnotwendig zu sein[3], weil sie gleich dem Lysin und im Gegensatz zu anderen Eiweißspaltprodukten nicht an

reversiblen Aminierungsprozessen teilnimmt, also aus Umwandlungs- oder Abbaustufen nicht in die biologisch wirksame, ursprüngliche Aminosäure zurückverwandelt werden kann (vgl. z. B. Elliott und Neuberger[4]). Threonin steht außerdem zur Hefegärung in Beziehung[5], wobei es zwar die Gärung zu beschleunigen, nicht aber die Zellvermehrung zu fördern vermag. Bisher war diese Wirkung in erster Linie dem Glycin zugesprochen worden, auf Grund der erwähnten Befunde ist man jedoch zu der Annahme berechtigt, daß Threonin die eigentlich wirksame Aminosäure ist und daß in der Hefezelle eine Synthese von Threonin aus Glycin stattfindet. Über die Bedeutung des Threonins als Wuchsstoff für andere Mikroorganismen wird später berichtet.

Serin, nach Untersuchungen von E. Fischer[6] eine α-Amino-β-Oxypropionsäure, gehört nicht zu den essentiellen Aminosäuren. Nach Versuchen mit ^{14}C-Isotop scheint als Lieferant für das β-Kohlenstoffatom des Serins im Organismus der Formaldehyd in Frage zu kommen[7]. Serin selbst ist nach Isotopenuntersuchungen der jüngsten Zeit[8] an der Synthese von Cholin sowie von Thymin beteiligt. In den Kreis der analytischen Überprüfung wurde Serin trotz seiner Entbehrlichkeit im Hinblick auf laufende Untersuchungen an Eiweißstoffen der Milch gezogen. Dort spielt es eine wesentliche Rolle beim Aufbau des Caseins, wo die Phosphorkomponente dieses Proteids hauptsächlich an Serin gebunden auftritt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der Befund von Plimmer[9], wonach Phosphorsäureester von Serin und auch von Threonin im Verlauf der Hydrolyse mit n Salzsäure bei 100° eine sehr große Beständigkeit aufweisen. Dementsprechend ist bei der Bestimmung dieser Aminosäuren in Hydrolysaten damit zu rechnen, daß bei allzu mild gewählten Aufschlußbedingungen ein Teil von ihnen nicht erfaßt wird. Enzymatisch, z. B. durch Phosphatase der Niere, indessen sind alle diese Ester spaltbar. Serin zeigt außerdem deutliche, wenn auch gegenüber Threonin wesentlich geringere Wuchswirkung bei Mikroorganismen, so bei Streptococcus faecalis und Lactobacillus casei[10]. Nach Olson und Johnson[11] vermag Serin bei Saccharomyces cerevisiae als Wuchsfaktor an Stelle von Asparagin zu treten. Es scheint antagonistisch zu Methionin zu wirken, da ein durch übermäßige Gaben von Methionin unterdrücktes Wachstum bei Küken durch gesteigerte Zufuhr von Serin wieder in Gang gebracht werden kann.

In Hinsicht auf die wichtige biologische Bedeutung des Threonins und die wesentliche Beteiligung des Serins an der Struktur des Phosphorkomplexes beim Casein wurden in der vorliegenden Arbeit Verfahren überprüft und hinsichtlich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit zur Analyse von Proteinhydrolysaten gewertet, wie sie in den letzten Jahren zur Bestimmung von Threonin und Serin entwickelt worden waren.

A. Die Bestimmungsmethoden für Threonin.

R. J. Block und D. Bolling[13] haben im Jahre 1939 die erste brauchbare Methode zur Bestimmung des Threonins ausgearbeitet. Sie beruht auf der Oxydation dieser Aminosäure mit Bleitetraacetat zu Acetaldehyd nach dem allgemein auf Glykole und verwandte Verbindungen anwendbaren Verfahren von Criegee, Kraft und Rank[14]. Der gebildete Aldehyd wird in eine Lösung von p-Oxydiphenyl abgeblasen, die entstehende Blauviolettfärbung colorimetrisch ausgewertet.

Threonin bildet bei dieser Umsetzung Ammoniak, Glyoxylsäure und Acetaldehyd:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot COOH \rightarrow NH_3 + CHO \cdot COOH + CH_3 \cdot CHO$$

Als Maß für die vorhandene Menge Threonin dient der Betrag an entstandenem Acetaldehyd. Die in schwefelsaurer Lösung mit p-Oxydiphenyl auftretende blauviolette Färbung ist 24 Std beständig.

3 Jahre später teilten L. A. Shinn und B. H. Nicolet[15] eine andere Bestimmungsmöglichkeit mit. Sie beruht darauf, daß die Oxydation nicht wie bei Block mit Bleitetraacetat, sondern mit Perjodsäure durchgeführt wird, einem von Malaprade[16] vorgeschlagenen, α-Glykole spezifisch oxydierenden, Reagens. Die erweiterte Anwendung der Perjodsäure auf Aminosäuren ist Nicolet und Shinn[17] zu verdanken, die entdeckten, daß Perjodat Aminosäuren in gleicher Weise wie Glykole angreift, sofern sie die Struktur

$$R - CH(OH) - CH(NH_2) - R'$$

aufweisen. Man erhält in diesem Falle in ausgezeichneter Weise Ammoniak und zwei Aldehyde:

$$JO_4^- + R - CH(OH) - CH(NH_2) - R' = JO_3^- + RCHO + R'CHO + NH_3.$$

Danach liefert Serin neben Glyoxylsäure ein Mol Formaldehyd, Threonin, Acetaldehyd und Oxylysin ebenfalls Formaldehyd. Die drei genannten Aminosäuren können nach dieser Methode bestimmt werden[18]. Die Wirkungsweise der Perjodsäure entspricht der des Bleitetraacetats insofern, als sie in ebenso milder Weise die Glykolspaltung bewirkt. Unerwünschte Nebenreaktionen, wie Substitution, Addition oder Dehydrierung unkontrollierbarer Art treten bei Anwendung von Perjodsäure unter geeigneten Reaktionsbedingungen nicht ein.

Eine von Winnick[19] angegebene Abänderung betrifft lediglich die Erfassung der gebildeten Aldehyde. An Stelle der Durchlüftungsapparatur, also des Übertreibens der gebildeten Aldehyde durch einen Gasstrom, tritt die Conway-Mikrodiffusionszelle. Damit wird technisch eine wesentliche Vereinfachung und Steigerung der Empfindlichkeit erreicht, die noch die Bestimmung recht kleiner Threoninmengen erlaubt.

Im Jahre 1946 teilte Rees[20] ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Threonin und Serin mit, bei dem ebenfalls Perjodsäure

als Oxydationsmittel dient, Acet- und Formaldehyd getrennt übergetrieben und in Bisulfitlösung jodometrisch erfaßt werden. Auch Martin und Synge[21, 31] sowie Giral und Echegoyen[22] oxydieren mit Perjodat und bestimmen den entstandenen Acetaldehyd. Van Slyke[23] indessen ermittelt das mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzte Ammoniak.

Mikrobiologisch kann Threonin mit Streptococcus faecalis[24, 26], Bacterium fermenti[25], Clostridium perfringens[27] oder Lactobacillus arabinosus[28] bestimmt werden.

B. Die Bestimmungsmethoden für Serin.

Die analytische Erfassung des Serins erfolgt im wesentlichen nach dem bei Threonin beschriebenen Prinzip. Erst rund 80 Jahre nach der Entdeckung des Serins gaben Nicolet und Shinn[29] ein Verfahren zur chemischen Bestimmung dieser Aminosäure an. Wie bei Threonin wird auch hier das Proteinhydrolysat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Perjodat behandelt. Fleury, Courtois und Grandehamp[30] fanden, daß Serin bei einem p_H-Wert saurer als 4,5 nicht mehr oxydiert wird. Der aus Threonin gebildete Acetaldehyd wird durch einen Luftstrom aus dem Reaktionsgemisch abgetrieben, der aus Serin gebildete, in wäßriger Lösung nicht merklich flüchtige (Martin und Synge[31]) bzw. durch Aminogruppen anderer anwesender Aminosäuren zurückgehaltene Formaldehyd mit Dimedon (Dimethyl-dihydro-resorcin) gefällt. Die oft unbefriedigende Dimedonfällung (Martin[31]) kann durch die für Formaldehyd spezifische Colorimetrie mit 1,8-Dihydro-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure (Boyd und Logan[33]) oder durch die bei Threonin mitgeteilte, von Rees[20] beschriebene jodometrische Titration in Bisulfitlösung ersetzt werden.

Eine beim Erhitzen serinhaltiger Hydrolysate mit geringen Mengen Diphenylamin und Zinn(II)-chlorid auftretende Rotfärbung, die bei Zugabe weniger Tropfen absoluten Alkohols in blau oder blaugrün übergeht, ist bislang wohl auf den qualitativen Nachweis des Serins beschränkt geblieben. Sie wird durch Cystin und Cystein gestört[34]. Über eine weitere qualitative Nachweisreaktion für Serin vgl. [12].

Auch Serin kann auf mikrobiologischem Wege bestimmt werden. Als Testorganismen werden Leuconostoc mesenteroides[28] sowie Clostridium perfringens[27] empfohlen.

Von den hier kurz erwähnten Bestimmungsmöglichkeiten wurden im folgenden zwei eingehend untersucht und auf ihre Brauchbarkeit zur Proteinanalyse überprüft und zwar:

1. die Oxydation mit Bleitetraacetat zur Bestimmung des Threonins, fußend auf Mitteilungen von Block und Bolling[13];

2. die Oxydation mit Perjodsäure zur Ermittlung von Threonin und Serin, unter Zugrundelegung der von Rees[20] gemachten Angaben.

C. Die Threoninbestimmung durch Oxydation mit Bleitetraacetat.

Threonin bzw. threoninhaltige Hydrolysate werden mit Bleitetraacetat in Eisessiglösung oxydiert und der gebildete Acetaldehyd mit p-Oxydiphenyl colorimetrisch bestimmt.

a) Die Reagenzien.

Die erforderlichen Chemikalien müssen hierbei von besonderer Reinheit sein. Es sind dies:

1. *Konzentrierte Schwefelsäure* (D = 1,84). Säure, die mit p-Oxydiphenyl eine, durch kleinste Mengen Eisen oder Salpetersäure hervorgerufene, Grünfärbung liefert, ist zu destillieren. Außerdem ist sie vor Gebrauch über Bleispänen aufzubewahren, da nach Annahme von Block und Bolling geringe, in der Säure gelöste Bleimengen als Katalysator für die Kondensation des p-Oxydiphenyls mit Acetaldehyd dienen oder zur Bildung der als Bleisalz vermuteten gefärbten Verbindung notwendig sind.

2. *p-Oxydiphenyl* wird zweckmäßig vor Gebrauch aus reinstem wasserfreiem Aceton umkrystallisiert.

3. *Eisessig.* Auch reinste Präparate enthalten oft Spuren von Aldehyd, die untragbare Störungen verursachen. Wir haben zur Oxydation der Aldehyde den Eisessig zunächst mit 1% Kaliumdichromat etwa 10 Std am Rückfluß gekocht, anschließend mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe 8 Std lang mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschene Luft durchgesaugt. Hierbei wird der Eisessig im Wasserbad auf 40° C gehalten. Nach anschließender Destillation und Prüfung im Blindversuch ist er gebrauchsfertig.

4. *Bleitetraacetat.* Das handelsübliche Produkt wird aus reinstem Eisessig umkrystallisiert und zweckmäßig im Vakuum aufbewahrt.

5. *Ätznatron* in Plätzchenform. Bei den hohen Anforderungen, die an die Reinheit der verwendeten Chemikalien gestellt werden, sind laufende Blindversuche unerläßlich.

b) Die Apparatur.

Sie besteht aus 6 miteinander verbundenen Reagensgläsern (Pyrex) von etwa 200 mm Länge und 30 mm lichter Weite.

Gefäß 1 wird mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt, um die während der 1stündigen Versuchsdauer mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min durchgesaugte Luft zu reinigen.

Gefäß 2 ist leer und dient zur Aufnahme etwa übergehender Schwefelsäure.

Gefäß 3 ist das eigentliche Reaktionsgefäß. Es wird mit 25 ml reinstem, aldehydfreiem Eisessig gefüllt. Dazu gibt man 1 g Bleitetraacetat und zum Schluß die Untersuchungsprobe, deren Gehalt an Threonin 0,02 mg nicht unterschreiten und und 0,07 mg nicht übersteigen soll. Während der Versuchsdauer wird eine Temperatur von 30° eingehalten.

Gefäß 4 soll aus Gefäß 3 etwa übergehende Essigsäure abfangen und wird zu diesem Zweck auf einer Temperatur von etwa 4° C gehalten.

Gefäß 5 wird bis zur Hälfte mit Ätznatron in Plätzchenform gefüllt, um Wasser und Kohlendioxyd zu adsorbieren.

Gefäß 6, das Absorptionsgefäß, wird mit *genau* 100 mg (± 0,2 mg) p-Oxydiphenyl und *genau* 10 ml reinster konzentrierter Schwefelsäure (D = 1,84) beschickt. Um eine Temperatur von nicht über 0°C zu halten, wird es in ein Eis-Kochsalzgemisch versenkt.

c) Der Arbeitsgang.

Nachdem alle Gefäße durch Glasrohrbrücken und Gummistopfen miteinander verbunden und in die entsprechenden Temperaturbäder gebracht sind, schließt man das letzte Gefäß über einen mit Glycerin gefüllten und auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min geeichten Strömungsmesser an die Wasserstrahlpumpe an. Nach 1 Std ist die Reaktion beendet, deren positiver Ausfall sich meist schon durch eine schwache Blauviolettfärbung im Reaktionsgefäß bemerkbar macht. Nach Abstellen des Luftstromes wird das letzte Gefäß sofort von den anderen gelöst, zur Entfernung des überschüssigen p-Oxydiphenyls 2 min (Stoppuhr!) in ein siedendes Wasserbad gesetzt und anschließend sofort auf 0° C abgekühlt. Farbmessung im Zeiß-Stufenphotometer, 10 mm/S 57.

Die an reinen Threoninlösungen wechselnder Konzentration ermittelte Extinktionskurve gehorcht im Bereich von 0,02—0,08 mg Threonin dem Beerschen Gesetz.

Tabelle 1. *Bestimmung von Threonin in reinen Aminosäurelösungen durch Oxydation mit Bleitetraacetat.*

Eingewogen mg	Gefunden mg	Prozente der Theorie %
0,105	0,112	105
0,084	0,082	98
0,070	0,069	99
0,063	0,067	107
0,053	0,052	97
0,049	0,053	108
0,035	0,035	100
0,014	—	keine Reaktion

Um festzustellen, ob bei der Bleitetraacetatoxydation aus Threonin die stöchiometrisch zu erwartende Menge an Acetaldehyd entsteht, wurde an Lösungen von Acetaldehyd, deren Gehalt jodometrisch ermittelt war, die Eichkurve mit p-Oxydiphenyl aufgestellt und mit ihrer Hilfe die aus Threonin tatsächlich erhaltenen Acetaldehydmengen ermittelt. Es ergab sich, daß die theoretisch zu erwartenden Werte geringfügig, doch merklich ins Gewicht fallend unterschritten wurden. Worin diese Unterbilanz begründet liegt, ließ sich nicht feststellen. Einmal wäre an eine unvollständige Oxydation des Threonins zu denken. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß Bleitetraacetat in essigsaurer Lösung eine Weiteroxydation des Aldehyds bewirken kann. Derartige Sekundärreaktionen sind anderweitig bekannt geworden. So werden z. B. Dioxysäuren, wie Weinsäure oder Verbindungen mit mehr als 2 OH-Gruppen in Nachbarstellung, wie Glycerin, von Bleitetraacetat zwischen

allen Kohlenstoffatomen gespalten. Dabei wird im Falle des Glycerins eine mittelständige CHOH-Gruppe zu CO_2, von der später erwähnten und im zweiten der untersuchten Verfahren benutzten Perjodsäure hingegen nur zu Ameisensäure oxydiert.

Für die analytische Bestimmung des Threonins durch Colorimetrie des entstandenen Acetaldehyds ist dieser geringe Verlust an Aldehyd ohne Bedeutung, wenn die Threoninbestimmung an Hand einer Eichung mit reinen Threoninlösungen durchgeführt wird. Der gradlinige Verlauf der Kurve zeigt, daß die in Rede stehenden Aldehydverluste in direktem Verhältnis zur vorhandenen Threoninmenge stehen und damit bei den an der Eichkurve ausgewerteten Aldehydmengen eliminiert werden. Die *Tab. 1* bringt einige Ergebnisse derartiger Bestimmungen.

Bei der Überprüfung einer Reihe von Aminosäuren im Rahmen der geschilderten Threoninbestimmung ergab sich, übereinstimmend mit Angaben der Literatur, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen lediglich Alanin mit p-Oxydiphenyl eine Färbung liefert. Diese ist derart stark, daß, wie auch Block und Bolling betonen, bei Anwesenheit von Alanin die Bestimmung des Threonins stets mit einer solchen des Alanins zu verbinden ist, um die durch Alanin bedingte Färbung von der des Threonins in Abzug bringen zu können. Dies bedeutet eine wesentliche Komplikation für die Untersuchung von Proteinhydrolysaten, da in Eiweißstoffen stets mit mehr oder minder großen Mengen an Alanin zu rechnen ist.

Bedeutungslos sind hingegen Störungen durch Serin. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen lieferten 9,93 mg Serin eine kaum wahrnehmbare, im Photometer nicht meßbare Färbung, während Threonin schon bei 0,02 mg im Versuchsansatz positiv anspricht. Auch Arginin ist bei den in Proteinanalysen praktisch vorkommenden Aminosäuremengen als Störsubstanz ohne Bedeutung: 9,98 mg und 14,98 mg Argininhydrochlorid (= 8,25 bzw. 12,39 mg Arginin) lieferten Färbungen, die Threoninmengen von 0,03—0,04 mg entsprachen. Das heißt, die durch Arginin hervorgerufene Färbung beträgt lediglich etwa 0,3% der durch die gleiche Menge Threonin verursachten. Diese als störend in Betracht gezogenen Aminosäuren scheinen außerdem andersartig zu reagieren, da die entsprechenden Fremdfärbungen erst 20—25 min nach Beginn der Bestimmung sich ausbilden, während die oxydative Spaltung und damit die Farbausbildung bei Threonin sofort einsetzt. Bei Arginin streut zudem die Farbintensität innerhalb der einzelnen Versuchsführungen und es scheint, daß diese Aminosäure von Bleitetraacetat in wenig definiertem Ausmaß angegriffen wird.

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch eine Reihe von Gemischen aus Aminosäuren und Zuckern auf ihr Verhalten bei der Threoninbestimmung überprüft. Das Mengenverhältnis der Aminosäuren entsprach

etwa dem, wie es im Casein gefunden wird. Alle Proben wurden in reinstem Eisessig gelöst. *Tab. 2* gibt Aufschluß über diese Analysen.

Jeweils 20 ml dieser Lösungen wurden analysiert, sie reagierten im Versuch negativ. Außerdem wurde ein Threonin-Aminosäuren-Zuckergemisch, bestehend aus 8,4 mg Glykokoll, 2.9 mg dl-Methionin, 3,6 mg Arginin-HCl, 19,5 mg dl-Glutaminsäure, 5,3 mg Threonin und 5,0 mg Glucose in 100 ml Eisessig gelöst und aliquote Teile dieser Lösung analysiert. Die zugegebene Menge Threonin wurde im Mittel zu 98% wiedergefunden.

Tabelle 2. *Einfluß von verschiedenen Aminosäuren und Zuckern auf die Bestimmung des Threonins durch Bleitetraacetat-Oxydation.*

Aminosäuren- bzw. Zuckergemische	Einwaage mg	Gesamtvolumen der Lösungen ml
1. dl-Glutaminsäure	50,0	
l-Lysin	19,8	100
l-Tryptophan	5.7	
2. Glykokoll	6,0	
dl-Methionin	5,9	50
d-Arginin-HCl	5,9	
3. Mannose	15.5	
Glucose	14,4	100
Lactose	13.2	

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Bestimmung des Threonins durch Oxydation mit Bleitetraacetat in reinen Aminosäurelösungen recht genau arbeitet und wenig Untersuchungsmaterial erfordert. Da indessen Aminosäuren und Proteinhydrolysate nur in Eisessiglösung untersucht werden können, nach der Hydrolyse anwesende Cl^- und SO_4^{2-}-Ionen stören und entfernt werden müssen und insbesondere die in biologischem, eiweißhaltigem Material stets zu erwartende Anwesenheit von Alanin eine getrennte Bestimmung dieser Aminosäure erfordert, ist das in Rede stehende Verfahren umständlich und besitzt einen nur begrenzten Anwendungsbereich.

Es wurde deshalb im folgenden die zweite Bestimmungsmöglichkeit, die oxydative Spaltung mit Perjodsäure, auf Grund der vor allem durch Rees[20] gemachten Angaben eingehend überprüft.

D. Die Threonin- und Serinbestimmung durch Oxydation mit Perjodsäure.

I. Die Methode.

Das Verfahren der Perjodatoxydation bietet gegenüber dem der Bleitetraacetatmethode eine Reihe von Vorteilen. Zunächst fällt das lästige Arbeiten in konzentrierter Essigsäure fort, außerdem werden an die

Reinheit der verwendeten Chemikalien geringere Anforderungen gestellt und schließlich erlaubt die Methode bei Verwendung von nur 3 Reaktionsgefäßen in einem Arbeitsgang die Bestimmung von Threonin und Serin nebeneinander. Entscheidend spricht jedoch für die Perjodsäure-Methode der Umstand, daß hierbei Alanin nicht stört, daß also Threonin und Serin ohne die gleichlaufend durchzuführende, schwierige und zeitraubende Bestimmung des Alanins ermittelt werden können.

a) Die Reagenzien.

1. *2,5%ige Natriumarsenitlösung.* $NaAsO_2$. Die Lösung wird mit n Schwefelsäure auf p_H 7—7,2 gebracht und zwar derart, daß 1,5 ml der Lösung mit 0,5 ml m Perjodsäurelösung in 20 ml Wasser mit der notwendigen Menge Schwefelsäure versetzt werden. Prüfung des p_H-Wertes erfolgt mit Lyphan-Papier. Um ein Auskrystallisieren der arsenigen Säure zu vermeiden, ermittelt man die Menge der benötigten Säure im Vorversuch und gibt erst kurz vor Beginn der Bestimmung Arsenit- und Schwefelsäurelösung mit der Pipette in das Reaktionsgefäß. Die Arsenitlösung dient zum Abfangen eines Perjodatüberschusses, der bei längerer Einwirkungsdauer u. U. weitere Oxydation, insbesondere des Formaldehydes, bewirken kann.

2. *Phosphatpufferlösung,* p_H 7,1—7,2. Hergestellt aus 30 ml saurer Kaliumphosphatlösung (18,156 g/l KH_2PO_4 nach Sörensen) und 60 ml Dinatriumphosphatlösung (19,536 g/l Na_2HPO_4 nach Sörensen).

3. *Natriumbisulfitlösung* ($NaHSO_3$). 2%ige Lösung in Wasser.

4. *0,5 m Perjodsäurelösung* (96 g/l).

5. *0,1 n und 0,02 n Jodlösung.* Die 0,1 n Lösung wird zur groben Rücktitration, die 0,02 n Lösung zur genauen Endpunkt-Einstellung benötigt.

6. *Stärkelösung.* 0,5%ige wäßrige Lösung, die 20 g Natriumchlorid auf 100 ml enthält.

7. *n Natronlauge* zur Neutralisation der Hydrolysatproben.

8. *m Natriumbicarbonatlösung.*

9. *Natriumcarbonatlösung,* enthaltend 5% Na_2CO_3.

b) Die Apparatur.

Die benutzte Apparatur (Abb. 1, S. 346) besteht aus 3 hintereinander geschalteten Gefäßen, die durch Schliffe miteinander verbunden sind. Zwecks leichterer Handhabung wurde die Apparatur durch eine Schliffbrücke geteilt. Die Durchleitungsrohre sind bis nahe an den Boden der Gefäße geführt. Die Füllung und Anordnung der Reaktionsgefäße ist folgende:

Gefäß I, das eigentliche Reaktionsgefäß, trägt einen durch Hahn verschließbaren, 6 ml fassenden Tropftrichter. Es wird mit 5—10 ml der Serin- und Threoninprobe, entsprechend etwa je 3—6 mg Aminosäure, beschickt. Dazu fügt man 1,5 ml Arsenitlösung und die zur Neutralisation notwendige, durch eine Vorprobe ermittelte Menge n Schwefelsäure sowie 5—6 ml Phosphatpufferlösung. Dann gibt man in den Tropftrichter bei geschlossenem Hahn 0,3—0,5 ml Perjodsäurelösung sowie 3 ml Wasser.

Gefäße II und III enthalten 3,5 bzw. 2,5 ml Natriumbisulfitlösung, die man mit je 20 ml Wasser verdünnt.

c) Der Arbeitsgang.

Die 3 Gefäße werden miteinander verbunden und durch Öffnen des Hahnes am Tropftrichter von Gefäß I wird die mit Wasser verdünnte Perjodsäurelösung eingeführt. Dann wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe, die über einen geeichten Strömungsmesser (Glycerin als Füllung) mit der Apparatur verbunden ist, 1 Std lang Luft (1,5 l/min) durchgesaugt. Um oxydierende Substanzen und Kohlensäure aus der angesaugten Luft zu entfernen, wird je ein Waschgefäß mit Natriumbisulfitlösung und mit 5%iger Natronlauge vorgeschaltet. Nach beendeter Belüftung, wobei der durch Oxydation entstandene Acetaldehyd in die Gefäße II und III getrieben und dort durch die Bisulfitlösung gebunden wurde, stellt man den Luftstrom ab und löst die Apparatur. Der aus Serin entstandene Formaldehyd wird, wie oben erwähnt, im Reaktionsgefäß zurückgehalten.

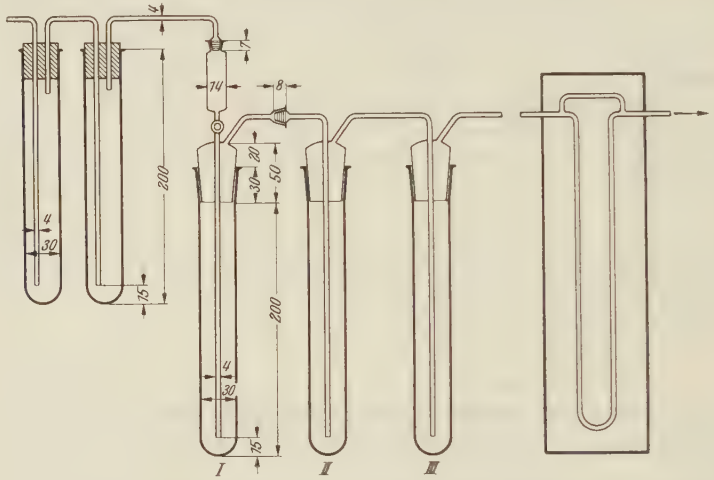

Abb. 1. Apparatur zur Threonin- und Serinbestimmung durch Perjodatoxydation.

Der Inhalt der Gefäße II und III wird quantitativ in einen Kolben übergeführt. Dann wird zunächst die überschüssige Bisulfitlösung mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert, bis mit 2 ml Stärkeindicator eine schwache Blaufärbung auftritt. Anschließend gibt man einen Tropfen Bisulfitlösung zu und titriert mit 0,02 n Jodlösung bis zur matten Blaufärbung. Zur Spaltung der Additionsverbindung aus Aldehyd und Bisulfit versetzt man mit 7 ml m Natriumbicarbonatlösung, wodurch die schwache Blaufärbung verschwindet. Das freiwerdende Bisulfit wird nunmehr mit 0,02 n Jodlösung titriert, bis wiederum eine Blaufärbung zu erkennen ist. Man gibt nochmals 2 ml und, wenn nötig, weitere 2 ml Natriumbicarbonatlösung zu, bis die Blaufärbung auch nach Bicarbonatzusatz mindestens 1 min bestehen bleibt.

1 ml 0,02 n Jodlösung entspricht 1,19 mg Threonin.

Der im Reaktionsgefäß I verbliebene, aus Serin stammende Formaldehyd wird folgendermaßen bestimmt: Man spült den Inhalt des Gefäßes I quantitativ in den Destillationskolben einer Mikro-Kjeldahl-Apparatur nach Parnas, in den man zuvor 0,6 ml n Schwefelsäure gegeben hat und treibt mit Wasserdampf den Formaldehyd in eine, 4 ml Bisulfitlösung mit wenig Wasser enthaltende Vorlage. Die Destillation ist so zu leiten, daß innerhalb von 30 min etwa 200—250 ml Flüssigkeit übergehen und im Destillationskolben das Volumen gleichzeitig auf

5 ml reduziert wird. Um diese Bedingungen zu realisieren und Störungen durch oft auftretende, starke Schaumbildung auszuschalten, wurde der Destillationskolben zusätzlich durch einen Mikrobrenner erhitzt und gegenüber der normalen PARNAS-Apparatur auf einen Fassungsraum von 250 ml vergrößert.

Die Titration erfolgt wie bei Threonin beschrieben, nur benutzt man statt der Natriumbicarbonatlösung eine 5%ige Natriumcarbonatlösung und erhöht den Stärkeindicator-Zusatz auf 4 ml.

1 ml 0,02 n Jodlösung entspricht 1,05 mg Serin.

Untersuchungen an Gemischen aus Threonin, Serin und anderen Aminosäuren (Glykokoll, Glutaminsäure, Tryptophan, Arginin, Lysin und Methionin) ergaben, daß bei Verwendung der durch REES vorgeschlagenen Perjodsäuremenge von 1 ml die Threoninwerte praktisch der Theorie entsprachen, die Serinwerte jedoch, wohl infolge weiterer Oxydation des Formaldehydes, stark schwankten und teilweise nur 70—80% der zu erwartenden Mengen entsprachen. Für die im Verfahren als Durchschnittseinwaage geforderten Aminosäuremengen von je 5 mg Threonin und Serin werden der Berechnung zufolge 0,179 ml der 0,5 m Perjodsäurelösung zur Oxydation benötigt. Dementsprechend wurde der Zusatz an Perjodsäure von 1,0 ml auf 0,3 ml reduziert und damit erreicht, daß die gefundenen Serinwerte mit den berechneten auf ± 2% übereinstimmten.

Tab. 3 gibt Aufschluß über einige Analysenergebnisse.

Tabelle 3. *Die Threonin- und Serinbestimmung durch Oxydation mit Perjodsäure in reinen Aminosäurelösungen.*

Threonin			Serin		
Einwaage mg	Gefunden mg	Prozent der Theorie %	Einwaage mg	Gefunden mg	Prozent der Theorie %
6,14	6,05	98,5	9,66	9,92	102,7
6,00	5,99	99,8	7,76	7,72	99,5
4,88	4,88	100,0	5,00	5,00	100,0
3,80	3,80	100,0	4,97	4,85	97,6

Um den Einfluß anderer Aminosäuren und den von Zuckern auf die Threonin- bzw. Serinbestimmung zu prüfen, wurden Gemische aus

a) 50 mg Glykokoll, 25 mg dl-Methionin und 50 mg d-Arginin-HCl,

b) je 50 mg Glutaminsäure, l-Lysin und l-Tryptophan,

c) je 50 mg Glucose, Mannose und Lactose

unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen analysiert. Bei Untersuchung von jeweils 10 ml der in 50 ml gelösten Ansätze konnte in keinem Falle das Auftreten bisulfitbindender Reaktionsprodukte beobachtet werden. Schon früher hatten WINNICK[19] und MARTIN und SYNGE[31] gezeigt, daß verschiedene Aminosäuren ohne Einfluß auf die Bestimmung des Threonins durch Perjodatoxydation sind.

Tabelle 4. *Der Threonin- und Seringehalt von Proteinen.*

Material	Trocken-substanz %	Gesamt-N der Tr.-Subst. %	*Threonin*			*Serin*		
			In der Tr.-Subst. %	g pro 16 g N* g	Literaturwerte g pro 16 g N	In der Tr.-Subst. %	g pro 16 g N* g	Literaturwerte g pro 16 g N
Casein	91,06	13,46	3,99	4,74	3,5[13, 15]; 4,0[18]; 4,2—4,4[19, 25, 36, 37]; 4,6[20, 38, 39]; 4,8[26]; 4,9[40]	6,64	7,89	5,0[29, 38]; 5,9[18, 20]; 6,3[10]; 6,8[36]; 7,5[41, 32]
Lactalbumin	90,56	14,57	5,15	5,66	5,0[24]; 5,4[32, 18]; 5,6[26, 42]	5,61	6,16	4,2[29]; 4,9[18, 32]
Eieralbumin	91,66	15,77	4,41	4,47	3,6[37]; 4,3[43]; 4,5[26]; 4,6[44]	8,37	8,49	4,85[26]; 7,6[32]
Gelatine	82,38	17,72	1,80	1,63	1,4[15]; 1,5[32]; 1,8[26]; 1,9[39, 42]; 2,0[31]	4,43	4,00	3,3[29, 32]; 3,8[37]
Milcheiweiß	88,88	12,58	3,24	4,12	4,0[37]; 4,4[45]; 4,6[43]; 4,8[46]; 4,9[38]; 5,2[26]	6,15	7,82	Vollmilchprotein 4,6[32]
Sulfithefe (Torula), technisch . . .	93,97	7,26	3,25	7,16	Bäckerhefe 5,3[32]; Brauereihefe 5,1[32]; 5,5[54] Sulfithefen 1,92—4,28[55]	4,82	10,62	
Volleiprotein I	94,00	14,03	4,42	5,04	4,0[47, 48]; 4,9[43, 49, 50]; 5,0[26]; 5,6[28]	7,40	8,44	7,9[28]
Volleiprotein II	96,27	13,89	4,04	4,65		7,79	8,97	

* Entsprechend Prozent im „Rohprotein" (N×6,25).

II. Die Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung von Proteinhydrolysaten.

Um die Brauchbarkeit der Methode zur Untersuchung von Hydrolysaten zu prüfen, wurde eine Reihe von Proteinen mit 20 ml 20%iger Salzsäure 18 Std am Rückfluß hydrolysiert und das Hydrolysat vor der Bestimmung mit n Natronlauge auf p_H 7 neutralisiert. Zur Untersuchung gelangten folgende Proben:

1. Casein Hammarsten, 2. Lactalbumin, 3. Eieralbumin, 4. Gelatine, 5. Milcheiweiß (Magermilchpulver), 6. Sulfithefe (Torula-Hefe), technisches Produkt, 7. Volleiproteine, aus frischen Eiern dargestellt[35].

Tab. 4 bringt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse, gleichzeitig eine Zusammenstellung von Literaturangaben.

Die von uns ermittelten Werte für den Threoningehalt stimmen recht befriedigend mit denen anderer Autoren überein. Über den Seringehalt von Proteinen ist recht wenig bekannt, da, wie erwähnt, bis vor wenigen Jahren eine zuverlässige Bestimmungsmethode für diese Aminosäure fehlte. Ergebnisse älterer Arbeiten gehen auf die Isolierung des Serins in Substanz zurück und liegen dementsprechend niedrig, z. B. für Casein bei 0,5, für Milchalbumin bei 1,8 g pro 100 g Protein[53]. Auch in neueren Untersuchungen zur Bausteinanalyse von Proteinen findet Serin als nichtessentielle Aminosäure wenig Beachtung. Soweit es bei derartigen Analysen ermittelt wurde, sind die mitgeteilten Werte zum Teil beträchtlich niedriger als wir sie fanden. Wir führen dies darauf zurück, daß die von uns vorgeschlagene Reduktion des Perjodsäurezusatzes von 1 ml auf 0,3 ml eine vollkommenere Erfassung des Serins gewährleistet.

Aus der Reihe fiel lediglich eine Probe Sulfithefe (Torula-Hefe), deren analytisch ermittelter Threoninwert von 7,15 g/16 g N unwahrscheinlich hoch lag. Wir haben deshalb zwei weitere Hefen, außerdem die beiden typischen Hefeproteine, Cerevisin und Zymocasein, auf ihren Gehalt an Threonin und Serin nach dem Verfahren der Perjodatoxydation geprüft. Wie die Analysen zeigen *(Tab. 5)* liefern diese beiden Hefen wesentlich

Tabelle 5. *Der Threonin- und Seringehalt von Hefen und Hefeproteinen.*

Material	Trocken-Substanz %	Gesamt-N der Tr.-Subst. %	*Threonin* In der Tr.-Subst. %	*Threonin* g pro 16 g N* g	*Serin* In der Tr.-Subst. %	*Serin* g pro 16 g N* g
Bäckerhefe . .	89,93	6,78	2,38	5,62	3,25	7,67
Obergär. Hefe .	90,92	5,97	2,23	5,98	3,63	9,73
Zymocasein . .	93,04	12,21	3,66	4,80	4,61	6,04
Cerevisin . . .	91,67	15,04	6,23	6,63	5,97	6,35

* Entsprechend Prozent im „Rohprotein (N×6,25).

niedrigere, Angaben der Literatur naheliegende, Werte. Der übermäßig hohe „Threonin"- und „Serin"-Gehalt der oben genannten Sulfithefe, einem technischen Rohpräparat, wird offenbar bedingt durch störende Fremdsubstanzen, die aus der Sulfitablauge stammen und wahrscheinlich ligninartiger Natur sind. Über ähnliche Beobachtungen wurde gelegentlich von Methioninbestimmungen in derartigen Hefen früher eingehend berichtet. Daß solche Ligninsubstanzen bisulfitbindende Aldehyde zu liefern vermögen, geht aus einer Mitteilung von Kratzl[51] hervor, wonach unter den Produkten der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure Formaldehyd auftritt. Die außerordentlich stark streuenden, zwischen 1,92 und 4,28% liegenden Threoninwerte zweier, von Felix und Pendl[55] untersuchter Torula-Hefen legen die Vermutung nahe, daß auch dort ähnliche Störmechanismen eine Rolle spielten.

Die Untersuchung der beiden Hefeproteine zeigt, daß Zymocasein wie Cerevisin annähernd gleiche Mengen Serin enthalten; der Threoningehalt indessen liegt bei Cerevisin, also bei der Hefealbumin-Fraktion, wesentlich (um etwa 38%) höher als bei Zymocasein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bestimmung von Threonin und Serin durch Oxydation mit Perjodsäure der Ermittlung des Threonins durch Abbau mit Bleitetraacetat vorzuziehen ist. Das Perjodatverfahren vermeidet das Arbeiten in Eisessiglösung, zwingt nicht zu der, stets mit Verlusten verbundenen, Entfernung von Chlor- und Sulfat-Ionen aus Hydrolysaten und stellt an die Reinheit der Reagenzien weniger hohe Anforderungen. Es bringt außerdem eine wesentliche Zeitersparnis mit sich, da bei ihm die gleichzeitige Bestimmung des Alanins entfällt und darüber hinaus in einem Arbeitsgang neben Threonin auch Serin ermittelt werden kann.

Eingehender Bearbeitung bedarf noch die Frage nach dem Einfluß von Zuckern, anderen Kohlenhydraten und Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen auf die Perjodatoxydation von Aminosäuren, zumal kürzlich Aminoff und Morgan[52] die Oxydation der menschlichen Blutgruppen-A-Substanz mit Perjodat-Ion vom Gesichtspunkt der Zuckerkomponenten aus bearbeiteten. Ein wesentlicher Vorzug der Bleitetraacetat-Methode liegt zweifellos in ihrer höheren Empfindlichkeit, die kleinere Threoninmengen zu bestimmen erlaubt als das Perjodatverfahren.

Zusammenfassung.

Die Threonin- bzw. die Threonin- und Serinbestimmung auf chemischem Wege werden hinsichtlich der beiden wichtigsten Verfahren, nämlich der Oxydation mit Bleitetraacetat und mit Perjodsäure, vergleichend überprüft. Beide Methoden arbeiten, insbesondere nach Einführung einer für die Serinoxydation vorgeschlagenen Abänderung,

recht genau. Für die Untersuchung von Aminosäuregemischen oder Eiweißhydrolysaten ist aus erörterten und überprüften Gründen die Perjodat-Oxydation vorzuziehen.

Literatur.

[1] Rose, W. C.: Science **88**, 298 (1937). — [2] McCoy, R. H., C. E. Meyer u. W. C. Rose: J. of biol. Chem. **112**, 238 (1936). — [3] Rose, W. C., W. J. Haines, D. T. Warner u. J. E. Johnson: J. of biol. Chem. **188**, 49 (1951). — [4] Elliott, D. F., u. A. Neuberger: Biochemic. J. **46**, 207 (1950). — [5] West, H. D., u. H. E. Carter: J. of biol. Chem. **122**, 609 (1938). — [6] Fischer, E., u. H. Leuchs: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3787 (1902). — [7] Siegel, J., u. J. Lafaye: Proc. Soc. exper. biol. Med. **74**, 620 (1950). — [8] Weissbach, A., D. Elwyn u. D. B. Sprinson: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3316, 3317 (1950). — [9] Plimmer, R. H. A: Biochemic. J. **35**, 461 (1941). — [10] Holland, B. R., W. W. Meinke u. M. B. Sample: J. of biol. Chem. **178**, 7 (1949). — Stokes, J. L., L. K. Koditschek, E. L. Rickes u. Th. R. Wood: J. of biol. Chem. **178**, 93 (1949). — [11] Olson, B. H., u. M. J. Johnson: J. Bacter. **57**, 235 (1949). — [12] Botvinnik, M. M., G. Ya. Gaukhman u. J. S. Severin: C. r. Acad. Sci. USSR **63**, 269 (1948). — [13] Block, R. J., u. D. Bolling: J. of biol. Chem. **130**, 365 (1939). — [14] Criegee, R., L. Kraft u. B. Rank: Liebigs Ann. **507**, 159 (1933). — [15] Shinn, L. A., u. B. H. Nicolet: J. of biol. Chem. **138**, 91 (1941). — [16] Malaprade, L.: Bull. Soc. chim. France **43**, 683 (1928). — [17] Nicolet, B. H., u. L. A. Shinn: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1615 (1939). — [18] Nicolet, B. H., u. L. A. Shinn: J. of biol. Chem. **142**, 139 (1942). — [19] Winnick, Th.: J. of biol. Chem. **142**, 461 (1942). — [20] Rees, M. W.: Biochemic. J. **40**, 632 (1946). — [21] Vgl. Wieland, Th.: Fortschr. chem. Forschg **1**, 211 (1949). — [22] Giral, J., u. M. B. Echegoyen: Ciencia (Mex.) **9**, 300 (1949). — [23] van Slyke, D. D. A. Hiller, D. A. McFadyen, A. B. Hastings u. F. W. Klemperer: J. of biol. Chem. **133**, 287 (1940). — [24] Greenhut, J. T., B. S. Schweigert u. C. A. Elvehjem: J. of biol. Chem. **162**, 69 (1946). — [25] Dunn, M. S., N. S. Shankman, M. N. Camien u. D. Block: J. of biol. Chem. **163**, 589 (1946). — [26] Horn, M. J., D. B. Jones u. A. Blum: J. of biol. Chem. **169**, 739 (1947). — [27] Boyd, M. J., u. M. A. Logan: J. of biol. Chem. **174**, 1013 (1948). — [28] Evans, R. J., H. A. Butts, J. A. Davidson u. S. L. Bandemer: Poultry Sci. **28**, 691 (1949). — [29] Nicolet, B. H., u. L. A. Shinn: J. of biol. Chem. **139**, 687 (1941). — [30] Fleury, P., J. Courtois u. M. Grandehamp: Biochim et Biophys. Acta (Wormerveer) **3**, 336 (1949). — [31] Martin, A. P., R. L. M. Synge u. F. O. Bell: Biochemic. J. **35**, 294 (1941). — [32] Block, R. J.: Advances in Protein Chem. **2**, 119 (1945). — [33] Boyd, M. J., u. M. A. Logan: J. of biol. Chem. **146**, 279 (1942). — [34] Facukty, J.: Agr. Kyushu Univ. **9**, 93 (1948). — [35] Schormüller, J., u. H. Ballschmieter: Dtsch. Lebensm.Rdsch. **47**, 119 (1951). — [36] Henderson, L. M., u. E. E. Snell: J. of biol. Chem. **172**, 15 (1948). — [37] Stokes, J. L., M. Gunness, J. M. Dwyer u. M. C. Caswell: J. of biol. Chem. **160**, 35 (1945). — [38] Williamson, M. B.: J. of biol. Chem. **156**, 47 (1944). — Baumgarten, W., A. N. Mather u. L. Stone: Cereal Chem. **23**, 135 (1946). — [40] Gordon, W. B., W. F. Semmett, R. S. Gable u. M. Morris: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3293 (1949). — [41] Nicolet, B. H., L. A. Shinn u. L. J. Saidel: J. of biol. Chem. **142**, 609 (1942). — [42] Hier, S. W., C. E. Graham, R. Freides u. D. Klein: J. of biol. Chem. **161**, 705 (1945). — [43] Block, R. J., u. D. Bolling: The amino acid composition of Proteins and Foods. Springfield 1945. — [44] Beach, E. F., B. Munks u. A. Robinson: J. of biol. Chem. **148**, 431 (1943). — [45] Kuiken, K. A., u. P. B. Pearson: J. Nutrit. **39**, 167 (1949). — [46] Hodson, A. Z., u. G. M. Krueger: Arch. Biochem. **10**, 55 (1946). — [47] Hess,

W. C., E. H. Kramke, J. C. Fritz u. H. W. Howard: Proc. Soc. exper. Biol. Med. **67**, 552 (1948). — [48] Munks, B., A. Robinson, E. F. Beach u. H. H. Williams: Poultry Sci. **24**, 459 (1945). — [49] Block, R. J., u. H. H. Mitchell: Nutr. Abstr. a. Rev. **16**, 249 (1946). — [50] Edwards, L. E., u. Mitarb.: J. Nutrit. **32**, 597 (1946). — [51] Kratzl, K.: Mh. Chem. **80**, 314 (1949). — [52] Aminoff, D., u. W. T. J. Morgan: Biochemic. J. **48**, 74 (1951). — [53] Vgl. z. B. Klein, B. G.: Handb. d. Pflanzenanalyse, Bd. IV/3, Wien: J. Springer 1933. — Bömer, A., A. Juckenack u. J. Tillmans: Handb. d. Lebensmittelchemie, Bd. I. Berlin: J. Springer 1933. — [54] Zit. n. Roth, C., u. E. Zander: Brauwiss. **1949**, H. 1. — [55] Felix, K., u. J. Pendl: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **283**, 128 (1948).

Prof. Dr. J. Schormüller, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82/84.

Aus dem Laboratorium der VEITH-Gummiwerke A.G., Höchst i. Odw.

Über die Bestimmung der einzelnen mineralischen Füllstoffe in Gummimischungen.

Von

H. E. Frey.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 1. September 1951.)

Einführung.

Diese Mitteilung soll einen Überblick über analytische Methoden vermitteln, deren man sich zur Bestimmung der mineralischen Füllstoffe in Gummimischungen bedienen kann. In diesem Zusammenhang geben wir ergänzende Hinweise für die Anwendung der kürzlich von uns mitgeteilten Einzelbestimmungsverfahren[1–4] im Analysengang. Über das analytische Verhalten einiger Kieselsäure-Füllstoffe wird berichtet, und die Anwesenheit anorganischer Farbstoffe wird in Betracht gezogen.

Wir sehen uns nicht in der Lage, für *jeden* möglichen Fall ein vollständiges Arbeitsschema vorzulegen: das ist bei der Vielfältigkeit der heute hergestellten Mischungen auch wohl kaum möglich. So beschränken wir uns darauf, eine Anzahl typischer Fälle durchzugehen. Letztlich bleibt dann doch dem Analytiker selbst überlassen, welche der angegebenen Verfahren er von Fall zu Fall zu einem Arbeitsgang kombiniert.

Zweck der Analyse ist grundsätzlich, dem Gummitechniker definitive Hinweise über die Zusammensetzung einer unbekannten Mischung geben zu können.

Entfernung des organischen Materials.

Das organische Material entfernen wir vorzugsweise durch Veraschung. Dazu sind einige Gesichtspunkte erwähnenswert. Die ASTM-Standards[5]

empfehlen bekanntlich, die Probe vor der Veraschung mit Aceton zu extrahieren. Erweitert würde das eine Methyl-Äthyl-Keton-Extraktion für Butylmischungen[6] bzw. eine zusätzliche Äthanol-Toluol-Extraktion für Buna-mischungen[7, 8] bedeuten. Grundsätzlich schließen wir uns diesem Vorschlag an. Eine vierstündige Extraktion wird in der Regel genügen, um den Hauptteil der im Extraktionsmittel löslichen Bestandteile zu entfernen[5].

Bemerkenswert ist die ASTM-Veraschungstechnik hinsichtlich der genauen Zeit-Temperatur-Kontrolle[5]. Wir bevorzugen prinzipiell die Veraschung bei tieferer Temperatur, maximal 600° C. Bei Mischungen, die keinen oder nur wenig Ruß enthalten, ist diese Anweisung leicht zu befolgen; hingegen sieht man sich bei mit Ruß hochgefüllten Mischungen oft gezwungen, bei 800° C zu arbeiten. Die Werte, die man bei dieser Temperatur erhält, unterscheiden sich natürlich von denen, die bei 550—600° erhalten werden. Kreide gibt bei letzterer Temperatur bekanntlich kaum noch CO_2 ab; wird bei 800° gearbeitet, muß man schon mindestens zwei Stunden glühen, bis alles CO_2 von Kreide entfernt ist. Lithopone gibt bei 550° nur einen Teil Sulfid ab. Scott[9] stellt fest, daß Kreide oberhalb 500° CO_2 abgibt. Durch Zugabe von Ammoniumcarbonat kann der Tiegel reich an Kohlensäure gehalten und auf diese Weise der Glühverlust von Kreide herabgesetzt werden. Bleiglätte begünstigt die Zersetzung von Kreide und führt zur Bildung von Calciummetaplumbat[9].

Über die unterschiedlichen Glühverluste einiger Füllstoffe berichtet Tab. 1. Man sieht, daß bei Rückschlüssen auf die Zusammensetzung einer Mischung unterschiedliche Korrektions- bzw. Umrechnungsfaktoren erforderlich sind, je nach der Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde.

Tabelle 1. *Unterschiedliche Glühverluste (einschließlich Feuchtigkeit) einiger Gummifüllstoffe bei 550° C (5 Std) und 800° C (2½ Std) in Prozenten.*

Füllstoff	550°	800°
Kaolin	4 — 5	6— 7
Kieselkreide . . .	3 — 3,5	4— 5
Aerosil	2,5— 3	7— 8
Durosil F	10 —11	12—13
Kieselgut 69 . . .	9 —10	11—12
Tonerdegel . . .	35 —40	47—53
Lithopone	2 — 2,5	6— 7
Kreide	0,1— 0,3	41—43

Bei Anwesenheit von Aluminiumhydroxyd (Tonerdegel) macht man zweckmäßig einen nassen Aufschluß, wenn Aluminium bestimmt werden soll. Der Aufschluß wird am besten mit Salpetersäure und Perchlorsäure in der Art ausgeführt, wie wir ihn für die Bestimmung von Schwefel an anderer Stelle beschrieben haben[15].

Der säureunlösliche Rückstand.

Damit ist der in Salzsäure unlösliche Teil des Glührückstandes gemeint. Er kann an Füllstoffen im allgemeinen enthalten: Kaolin, Kieselgur, Aluminiumoxyd, Schwerspat, Titandioxyd, Kieselkreide sowie die Silicat- bzw. Kieselsäure-Füllstoffe Aerosil, Durosil und Calsil*. Alle diese Substanzen sind natürlich in Salzsäure zu einem kleinen Teil löslich (Tab. 2).

Tabelle 2. *Salzsäureunlösliche Anteile einiger Gummifüllstoffe. Der Glühverlust wurde berücksichtigt.*

Füllstoff	HCl-unlösl. Anteil, %
Aerosil	99—100
Calsil	80— 85
Durosil F	99—100
Kaolin	96— 98
Kieselkreide	96 — 98

Die Kieselsäure-Füllstoffe Aerosil oder Durosil (im Ausland entsprechende Substanzen mit anderen Handelsnamen) sind, wie zu erwarten, in Soda beträchtlich löslich (Tab. 3). Daher ist es naheliegend, bei der Analyse des säureunlöslichen Rückstandes eine Bestimmung der

Tabelle 3. *Löslichkeit von Kieselsäure- bzw. Silicatfüllstoffen in 5%iger wäßriger Soda nach ½stündigem Kochen. Die Rückstände wurden mit Salzsäure ausgewaschen.*

Füllstoff	in 5%iger Soda unlösl. Anteile
Aerosil	etwa 4 —5 %
Durosil F	etwa 7 —8 %
Calsil	etwa 4,5—5,5%

in 5%iger Soda löslichen Anteile einzuführen. Von Calsil geht Calcium (rund 7% Ca) und etwas Kieselsäure in salzsaure Lösung; der Rest ist fast vollständig in Soda löslich.

Experimentelles.

Bei der Bestimmung des säureunlöslichen Rückstandes empfehlen wir, Gelatine zu Hilfe zu nehmen, um schnell und ohne das Risiko des Durchlaufens filtrieren zu können[10]. In diesem Falle erweist sich die Nutzanwendung des Phänomens der Sensibilisierung als sehr vorteilhaft, besonders dann, wenn Schwerspat, feines Kaolin, Titanweiß oder Calsil vorliegt. Feigl gibt einen guten Überblick über das auf diesem Felde vorliegende Material[11].

Der qualitative Nachweis von Schwerspat kann mit Tetraoxychinon oder Rhodizonat nach Sodabehandlung erfolgen; Titan kann mit Chromotropsäure identifiziert werden[12]. Aerosil ist von so charakteristischem Griff (körnig, knirschend, beim Zerreiben sich fettig anfühlend), daß man es in einem Glührückstand meistens durch Anfühlen desselben schon deutlich erkennen kann.

* Erzeugnisse der DEGUSSA.

Die quantitative Bestimmung von Barium kann nach der üblichen Sodaschmelze volumetrisch mit Tetraoxychinon-Indicator erfolgen[13, 14]; wir bevorzugen die photometrische Titration bis zur maximalen Trübung, die mit 0,02 n Alkalisulfat erfolgt und unter den gleichen Bedingungen wie die von uns kürzlich mitgeteilte Sulfat-Titration ausgeführt wird[15, 16].

Bei Anwesenheit von Aerosil, Durosil oder Calsil können die in 5%iger Soda löslichen Anteile bestimmt werden. Der säureunlösliche Rückstand (0,3—0,8 g) wird 20—25 min lang in Sodalösung gekocht (100—150 ml); es wird heiß filtriert und gut gewaschen. Der Lösungsverlust kann durch Glühen und Wägen des Rückstandes festgestellt werden. Im Filtrat kann SiO_2 bestimmt werden. Bei solchen Analysen wurde folgende Beobachtung gemacht: selbst bei längerem Kochen mit mehr oder weniger starker Salzsäure in Gegenwart von Gelatine trat oftmals kein Niederschlag auf. Wurde die Lösung ammoniakalisch gemacht, so entstand sofort eine gallertartige Fällung. Beim Wiederansäuern, in der Hitze, bleibt der Niederschlag bestehen. Er ist gut filtrierbar. Beim Kochen nach dem Ansäuern nimmt die Fällung wieder eine feine Verteilung an. Fügt man nun Gelatine zu, was bei Kieselsäurebestimmungen schon allgemein üblich geworden ist, so flockt der Niederschlag sofort wieder aus und setzt sich schnell ab.

Die beschriebene Erscheinung der Fällung bei NH_3-Zugabe erinnert uns an eine Beobachtung von Jordis[17], wonach bei NH_3-Zugabe zum Zweck der Calciumbestimmung im Filtrat von SiO_2-Bestimmungen eine Trübung entstand, die beim Erwärmen die Form eines gallertartigen Niederschlages annahm. Jordis u. Mitarb. nahmen an, daß es sich um „irgend ein Kalksilicat" handelt, unterließen jedoch weitere Untersuchungen. Im Gegensatz zu unserem Niederschlag jedoch hat sich der von Jordis erhaltene beim ansäuern sofort wieder gelöst.

Schließlich sei noch auf die Feststellung innerhalb der umfangreichen Untersuchungen Jordis verwiesen, daß SiO_2 Chlor in glühbeständiger Form festzuhalten vermag; auch Alkali läßt sich nur schwer auswaschen[18].

Aluminium.

Das in der Gummiindustrie verwendete Aluminiumhydroxyd (Tonerdegel) enthält auf Grund seiner Herstellung Sulfat in wechselnder Menge (10—20% SO_4). Diese Tatsache muß dem Kautschukanalytiker unbedingt bekannt sein: sie stellt eine gefährliche Fehlerquelle für Schwefelbestimmungen dar. Bei Rückschlüssen auf den Tonerdegehalt einer Mischung auf Grund der Al-Bestimmung sollte der Sulfatanteil berücksichtigt werden: er kann durch eine Sulfatbestimmung im Glührückstand hinreichend genau ermittelt werden. Eine solche Sulfatbestimmung machen wir vorzugsweise durch photometrische Titration bei vorheriger Benutzung eines Kationenaustauschers (Wofatit KS)[19, 20].

Qualitativ wird Al im nassen Aufschluß durch einen Tüpfeltest mit Alizarin S bestimmt[21]. Die Rotfärbung ist bei Al in verdünnter Essigsäure beständig. Man kann auch die feuchte Stelle mit einem Tropfen einer Morinlösung in Methanol anrühren: im UV-Licht fluoresziert Al bekanntlich grün, während Mg gelb erscheint.

Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt sich, wie schon erwähnt, ein nasser Aufschluß, denn beim Veraschen bekommt man ja unlösliches Oxyd.

Im Analysengang ist im allgemeinen eine Abtrennung erforderlich. Das dabei unerläßliche Ammoniumchlorid, welches entweder direkt eingeführt wird oder durch Hydrolyse von Harnstoff sich bildet, soll so sparsam wie nur möglich verwendet werden, weil zu große Mengen die im Analysengang nachfolgenden Bestimmungen stören können.

Vorteilhaft ist die Abtrennung als basisches Succinat [22, 23]. Der Niederschlag ist gut filtrierbar; überdies adsorbiert er Lösungspartner fast gar nicht. Das so abgetrennte Al kann entweder direkt geglüht und gewogen oder wieder gelöst und colorimetrisch[24] oder volumetrisch[25] bestimmt werden. Ist ein Eisenfarbstoff anwesend, so wird Eisen zusammen mit Aluminium abgeschieden. Der Rückstand wird dann wieder gelöst und mittels Alkali in der altbekannten Art getrennt oder Al volumetrisch bestimmt, während Fe durch Überführen in einen Komplex maskiert wird[25].

Cadmium, Antimon oder Blei trennt man, falls entsprechende Pigmente anwesend sind, vor dem eigentlichen Analysengang als Sulfide aus saurer Lösung ab. Sind nur Eisenspuren bzw. geringe Mengen als Verunreinigung da, so kann man diese vor der Zinkbestimmung mit einigen Tropfen Kupferronreagens[1, 26] aus saurer Lösung abtrennen.

Al kann auch mittels Ammoniumbenzoat bestimmt werden[27, 28, 29]. Über die Verwendung dieses Reagenses in der Kautschukanalyse liegt allerdings noch keine Mitteilung vor.

Zink.

Zink wird im Glührückstand qualitativ durch seine bekannte Reaktion mit Dithizon nachgewiesen. Ein kleiner Teil des Glührückstandes wird wieder mit einem Tropfen Wasser angerührt; die Stelle wird dann kurz über eine offene Eisessigflasche gehalten. Dann gibt man einen Tropfen einer etwa 0,05%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff zu; Zn verursacht die bekannte karminrote Färbung. Überdies erkennt man ZnO im Glührückstand oft leicht durch seine Fluorescenz im UV-Licht bei 366 mμ.

Die quantitative Bestimmung von Zink erfolgt je nach Zusammensetzung der Mischung. Sind keine anorganischen Farbstoffe und kein Aluminium vorhanden und liegen Calcium und Magnesium nur in relativ kleinen Mengen vor, so kann die an sich empfindliche Fällung als Anthranilat vorgenommen werden[1]. Die Fällung dient gleich als Bestimmungsform. Bei komplizierteren Mischungen trennt man Zink am besten als Sulfid ab, unter Umständen schon vor der Aluminium-Bestimmung (wenn kein Eisen vorliegt) aus essigsaurer Lösung. Dabei sollte wieder Gelatine oder Agar Agar in den kleinstnötigen Mengen als Coagulans verwendet werden[30]. Man kann dann schnell filtrieren. Der Niederschlag wird in Säure wieder gelöst; die Bestimmung kann volumetrisch nach Tyler[31] oder trübungstitrimetrisch[3] erfolgen.

Calcium.

Qualitativ wird Calcium nach Abtrennung aller störenden Substanzen im Reagensglas als Oxalat nachgewiesen.

Die quantitative Bestimmung kann maßanalytisch nach Fällung als Oxalat[5], nephelometrisch als Oleat[2] oder trübungstitrimetrisch[4] erfolgen.

Das nephelometrische Verfahren ist naturgemäß empfindlich; wenn vorher Aluminium unter Benutzung von Ammoniumchlorid abgetrennt

Tabelle 4. *Schema für Analysengang bei der Bestimmung der säurelöslichen mineralischen Füllstoffe. Bei Anwesenheit von Aluminiumhydroxyd soll ein nasser Aufschluß gemacht werden.*

Kation	Anwesenheit von Eisenfarbstoff und Aluminium	Anwesenheit von Eisenspuren und Aluminium	Anwesenheit von Eisenspuren, kein Aluminium	Anwesenheit von Eisenfarbstoff, kein Aluminium
Aluminium	Abtrennen zusammen mit Fe als Hydroxyde. Bestimmung von Al beliebig[24, 25, 27–29].	Abtrennen als Hydroxyd zusammen mit Fe-Spuren. Bestimmung vorzugsweise volumetrisch[25].	Entfernung der Fe-Spuren mit Kupferron[1]; kein NH_3 verwenden!	Abtrennen als Hydroxyd. Gefahr des Mitreißens von Lösungspartnern
Zink	Abtrennen als Sulfid im Filtrat der Al-Fe-Abtrennung; Sulfid wieder lösen; Bestimmung volumetrisch[3, 31].	wie Spalte 1	Abtrennen als Anthranilat oder Sulfid; Bestimmung beliebig[1, 3, 31].	wie Spalte 1
Magnesium	Im Filtrat der Zn-Abtrennung colorimetrisch mit Thiazolgelb unter Beachtung der Anwesenheit von NH_4Cl[1].	wie Spalte 1	Im Filtrat der Zn-Abtrennung colorimetrisch mit Thiazolgelb[1].	wie Spalte 1
Calcium	gravimetrisch (ASTM)[1] oder Abtrennung von Mg als Hydroxyd vor photometrischer Titration[33, 4].	wie Spalte 1	nephelometrisch als Oleat oder photometrische Titration[2, 4].	wie Spalte 1
viel Mg				
wenig Mg	photometrische Titration[4]	wie Spalte 1	photometrische Titration oder nephelometrisch als Oleat[2, 4].	wie Spalte 1

wurde, sollte es nicht benutzt werden, da es gegen größere Mengen dieses Salzes empfindlich ist. Sein Vorteil liegt darin, daß anwesendes Magnesium die Ergebnisse überhaupt nicht beeinträchtigt[32].

Die photometrische Titration bis zur maximalen Trübung ist empfindlich gegen größere Mengen Mg, aber unempfindlich gegen Ammonsalze. Liegen solche in größeren Mengen vor, so muß mehr Ammoniak zugegeben werden; der optimale p_H-Bereich liegt zwischen 9,6 und 10,3. Kleine Mg-Mengen können geduldet werden[4], größere sollten als Hydroxyd unter Benutzung von Mannit abgetrennt werden[33] (Tab. 4).

Magnesium.

Magnesium wird qualitativ mittels Fluorescenztest im UV-Licht identifiziert (siehe bei Aluminium); außerdem wird mit Thiazolgelb geprüft; beim Tüpfeltest würde dabei Zn stören. Deshalb arbeitet man besser im Reagensglas und trennt Zn erst ab. Dann wird Thiazolgelb zugegeben und alkalisch gemacht, wobei die bekannte Rotfärbung Mg anzeigt.

Die quantitative Bestimmung kann nach Abtrennung von Zn, Al usw. beliebig erfolgen; welche Arbeitsweise zu wählen ist, hängt von der An- oder Abwesenheit von Calcium ab.

Wir bevorzugen grundsätzlich die colorimetrische Bestimmung mit Thiazolgelb sowohl im Analysengang wie für Einzelbestimmungen[1, 34, 35]; das Verfahren ist bei geeigneter Arbeitsweise sowohl gegen Calcium als auch gegen Ammoniumsalze unempfindlich. Liegen Ammoniumsalze von einer vorausgegangenen Al-Abtrennung vor, so wird nach Zugabe der Thiazolgelblösung unter Umschwenken so lange Natronlauge zugefügt, bis die Rotfärbung eben beginnt, d. h. bis Magnesiumhydroxyd nicht mehr hydrolysiert. Dann wird zusätzlich die an sich genau vorgeschriebene Menge an Natronlauge zugegeben.

Trübungstitrationen.

Von den hier besprochenen Bestimmungen wurden photometrische Titrationen bis zur maximalen Trübung für Barium, Sulfat, Zink und Calcium vorgeschlagen. Diese Verfahren haben sich bei uns vor und seit ihrer ersten Bekanntgabe als vorteilhaft erwiesen. Um mit der an anderer Stelle beschriebenen Versuchsanordnung in einem hellen Raum arbeiten zu können, stellten wir für das Lange-Colorimeter folgende kleine Zusatzvorrichtung her: Ein Blechdeckel, der über die Cüvette paßt, erhält in der Mitte eine Bohrung von etwa 2 cm Durchmesser für den Rührer, der soviel Spielraum haben soll. Ein weiteres kleines Loch (Durchmesser 0,6—0,8 cm) befindet sich in der einen Ecke des Deckels und ist für den

Hahn der Bürette bestimmt (siehe Abb. 1). Sowohl am Rührer wie am Bürettenhahn bringt man engansitzende Scheibchen aus Karton, Blech oder Kunststoff an, die größer sind als die Löcher im Blechdeckel. So wird Lichtzutritt verhindert, und das Einsetzen und Herausnehmen von Rührer, Bürette und Küvette sind denkbar einfach. Innen in den Blechdeckel wird ein passend ausgeschnittenes Stück Filterpapier gelegt, um das Herabtropfen von kondensiertem Wasser beim Arbeiten mit heißen Lösungen zu vermeiden.

Abb. 1.
Trübungstitrationen mit dem LANGE-Colorimeter. Die beschriebene Zusatzvorrichtung in Arbeitsstellung.

Bemerkungen.

Bei Einzelbestimmungen (Teilanalysen) kann man oft vereinfachende Modifikationen vornehmen. Wenn z. B. nur Zink bestimmt werden soll, wird der Glührückstand mit Schwefelsäure behandelt[3, 31], der unlösliche Rückstand, Eisen und Aluminium werden abgetrennt und im Filtrat wird Zn direkt titriert. Liegen nur Zink und Calcium vor, so kann Zink als Anthranilat gefällt und bestimmt und im Filtrat Calcium nephelometrisch oder trübungstitrimetrisch bestimmt werden. Aluminium kann bei Einzelbestimmungen je nach Zusammensetzung der Mischung womöglich direkt volumetrisch bestimmt werden.

Diese Erwähnungen erfolgen deshalb, um zu unterstreichen, daß wir kein starres System im Sinne der Standard- oder Einheitsmethoden finden wollen. Trotzdem wird in Tab. 4 (S. 357) Sversucht, ein Schema für eine Anzahl von Fällen unter Benutzung hier besprochener Methoden aufzustellen.

Zusammenfassung.

Methoden zur Bestimmung mineralischer Füllstoffe in Gummimischungen wurden sowohl unter dem Gesichtspunkt ihrer Kombination zu einem Analysengang wie auch unter dem von Teilanalysen betrachtet.

Fragen der Veraschungstemperatur wurden besprochen. Die Anwesenheit von Kieselsäure-Füllstoffen wurde in Betracht gezogen und über ihr analytisches Verhalten berichtet. Die von uns benutzten qualitativen Nachweise von Füllstoffen im Glührückstand wurden auch angegeben.

Schließlich wurde über eine Zusatzvorrichtung am Lange-Colorimeter berichtet, die Trübungstritrationen im Hellen ermöglicht.

Literatur.

[1] Frey, H.: Anal. Chim. Acta **5**, 313 (1951). — [2] Frey, H.: Anal. Chim. Acta **5**, 317 (1951). — [3] Frey, H.: Diese Z. **132**, 276 (1951). — [4] Frey, H.: Diese Z. **133**, 328 (1951). — [5] Am. Soc. Testing Materials. 1949 Standards Part III B. Designation 297—43 T, pp. 816—45. — [6] Rehner, John, jr., u. J. Holowchak: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 98 (1944); Rubber Chem. Technol. **17**, 738 (1944). — [7] Tyler, W. P., u. T. Higuchi: ASTM Special Tech. Pub. **74**, 18 (June 1947). — [8] Kolthoff, I. M., C. W. Carr u. J. Betty: J. Polymer Sci. **2**, 637 (1947). — [9] Scott, J. R., J. Rubber Research **14**, 150 (1945). — [10] Free, E. E.: Eng. Mining J. **101**, 509 (1916). — [11] Feigl, F.: The Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, pp. 485—89. New York: Academic Press Inc. — [12] Hammond, G. L.: J. Rubber Research **17**, 130 (1948). — [13] Strebinger, R., u. L. v. Zombory: Diese Z. **79**, 1 (1930); **105**, 346 (1936). — [14] Ogg, C. L., C. O. Willits u. F. J. Cooper: Analytic. Chemistry **20**, 83 (1948); vgl. diese Z. **129**, 406 (1949). — [15] Frey, H.: Anal. Chim. Acta **5**, (1951) (im Druck). — [16] Frey, H.: Diese Z. **133**, 274 (1951). — [17] Jordis, E., u. W. Ludewig: Z. anorg. Chem. **47**, 180 (1905). — [18] Jordis, E.: Z. anorg. Chem. **47**, 362 (1905). — [19] Frey, H.: Anal. Chim. Acta **5**, 375 (1951). — [20] Goehring, M., u. I. Darge: Diese Z. **125**, 180 (1943). — [21] Feigl, F.: Spot Tests, Elsevier, 1947, p. 173. — [22] Willard, H. H., u. N. K. Tang: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **9**, 357 (1937); vgl. diese Z. **117**, 69 (1939). — [23] Boyle, A. J., u. D. F. Musser: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **15**, 621 (1943). — [24] Smith, W. H., E. E. Sager u. I. J. Sievers: Analytic. Chemistry **21**, 1334 (1949); vgl. diese Z. **132**, 119 (1951). — [25] Lacroix, S.: Anal. Chem. Acta **1**, 3 (1947); vgl. diese Z. **132**, 118 ((1951). — [26] Fresenius, R.: Diese Z. **50**, 35 (1911). — [27] Stenger, V. A., W. R. Kramer u. A. W. Beshgetoor: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 797 (1942). — [28] Hal'perin, L. V.: Zavodskaja Lab. **11**, 482 (1945). — [29] Smales, A. A.: Analyst **72**, 14 (1947). — [30] Caldwell, J. R., u. H. V. Moyer: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2372 (1935). — [31] Tyler, W. P.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **14**, 114 (1942). — [32] Saifer, A., u. F. D. Clark: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 757 (1945). — [33] Hazel, W. M., u. W. K. Eglof: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 759 (1946). — [34] Ginsberg, H.: Z. Elektrochem. **45**, 829 (1939). — [35] Pieters, H. A. J., W. J. Hanssen u. J. J. Geurts: Anal. Chim. Acta **2**, 241 (1948); vgl. diese Z. **132**, 40 (1951).

H. E. Frey, Weißbach/Württenberg.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. G. Hägg: *Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie.* Ins Deutsche übersetzt von H. Baumann. 197 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1950. Preis geb. Schw. Fr. 22,—; brosch. Schw. Fr. 18,—.

Das Werk ist aus Vorlesungen entstanden, die der Verfasser an der Universität Uppsala hält. In schwedischer Sprache erschienen bereits 4 Auflagen, von denen die erste 1940 herauskam. Das Werk ist also seit dieser Zeit im Unterricht in Gebrauch und hat sich bestens bewährt. Professor Hägg beschränkt sich bei Behandlung der Grundlagen der analytischen Chemie auf die Lehre von den Gleichgewichten in Lösung und an Grenzflächen in ihrer Anwendung auf die Theorie der analytisch-chemischen Bestimmungsverfahren. Von der Behandlung der Theorie anderer Analysenmethoden, also der physikalisch-chemischen und physikalischen Verfahren, einschließlich der Elektroanalyse, wird bewußt abgesehen. Man darf dieser Stoffauswahl des Verfassers ohne weiteres zustimmen, weil die chemischen Gleichgewichte tatsächlich eine überragende Bedeutung für die chemische Analyse haben und es daher vor allem wichtig ist, die Studierenden mit diesem Gebiet vertraut zu machen. Ausgangspunkt für die Behandlung des gesamten Stoffgebietes ist der Brönstedtsche Säure-Base-Begriff, der durch das ganze Buch konsequent angewendet wird. Diese Betrachtungsweise wird den Studierenden, die noch an die klassische Definition gewöhnt sind, anfangs vielleicht gewisse Schwierigkeiten bereiten, die aber sicher bald überwunden werden. Man wird die Schwierigkeiten gegenüber dem Gewinn, der sich aus der Kenntnis der neuen Anschauungen ergibt, gern in Kauf nehmen. Was die Einteilung des Stoffes betrifft, so werden nach Erörterung der grundlegenden Gesetzmäßigkeiten und Begriffe (Massenwirkungsgesetz, chemische Bindung, Leitfähigkeit und Aktivität, Protolysegleichgewichte, Ampholyte) die p_H-Indicatoren, die protolytische Titration, Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt, Adsorption, Kolloide, die Eigenschaften von Niederschlägen, die Fällung als Hilfsmittel analytischer Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Fällungs- und Komplextitrationen, Oxydation und Reduktion sowie Redoxtitrationen behandelt. Am Ende der einzelnen Kapitel werden Übungsbeispiele zur Wiederholung und Vertiefung des Stoffes gebracht. Das ganze Buch ist knapp und sehr klar geschrieben. Man wird ihm auch im deutschen Sprachgebiet weiteste Verbreitung wünschen.

W. G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis.* I. Band, 1950. XIV, 664 Seiten. Preis $ 12,00. II. Band, 1951. XII, 640 Seiten. Preis $ 13,50. Academic Press Inc. Publishers, New York.

Die in dem umfangreichen zweibändigen Werk behandelten physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden haben sich zum Teil bereits bewährt und gehören zum normalen Rüstzeug des heutigen analytischen Chemikers; zum anderen Teil handelt es sich um Verfahren, die vielleicht erst in Zukunft eine größere Rolle spielen werden. Jedes Verfahren ist von einem damit besonders vertrauten Fachmann beschrieben. Je nach Art des Verfahrens wird dabei vorwiegend auf die ältere (Vorkriegs-)Literatur oder auf die Literatur aus den letzten Jahren Bezug

genommen. Im Ganzen werden behandelt: Absorption von Röntgen- und γ-Strahlen, Methoden, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen beruhen, Spektrophotometrie und Colorimetrie, Emissions-Spektrographie, Infrarot-Spektroskopie, Ramanspektren, polariskopische und polarimetrische Prüfung, Messung des Brechungsindex, Elektronenmikroskopie, Massenspektrometrie, Polarographie, konduktometrische und potentiometrische Analyse, Elektrographie, magnetische Analysenmethoden, Messung der Oberflächenspannung, Vakuumtechnik und -analyse, Gasanalyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit, radioaktive Indicatoren (tracers), chromatographische Analyse. Ein besonderer Abschnitt ist der statistischen Analyse gewidmet. Das Werk hat für den deutschen Leser besonderes Interesse, weil hier zum Teil erstmalig Verfahren zusammenhängend dargestellt sind, über die man sich sonst nur in schwer zugänglichen Zeitschriften unterrichten kann.

E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm, *Neuere maßanalytische Methoden*. Dritte umgearbeitete und erweiterte Auflage. XX, 347 Seiten mit 30 Abbildungen und 28 Tabellen. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1951. Preis geh. DM 46,—; Ganzleinen DM 49,—.

Für die vorliegende dritte Auflage[1] der „Neueren maßanalytischen Methoden", die wiederum im Rahmen der von Wilhelm Böttger herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse" erschienen, konnte Professor Böttger noch vor seinem plötzlichen Tode im Jahre 1949 alle Manuskripte für den Druck durchsehen. Zum Andenken an den verdienten langjährigen Herausgeber der Sammlung ist der vorliegende Band mit einem Bildnis Prof. Böttgers geschmückt. Die endgültige Fertigstellung des Bandes übernahm Erna Brennecke, aus deren Feder neben den schon früher bearbeiteten Kapiteln die neu geschriebenen Abschnitte über die Titration schwacher Basen in Eisessiglösung, über die maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Wasser und über flüssige Amalgame als Reduktionsmittel in der Maßanalyse stammen. Diese Abschnitte betreffen also neue Arbeitsmethoden allgemeiner Anwendbarkeit, von denen besonders das Karl-Fischer-Verfahren zur Bestimmung von Wasser in den letzten Jahren eine ungewöhnlich große Bedeutung erlangt hat. Die Verfahren werden an Hand der Literatur behandelt, die zum Teil bis etwa zum Jahre 1949 Berücksichtigung gefunden hat. Die Fluorescenzindicatoren bei Säure-Base-Titrationen, die in der früheren Auflage nur kurz erwähnt wurden, werden jetzt von E. Brennecke in einem besonderen Abschnitt ausführlich behandelt. R. Lang ergänzt seinen umfassenden Beitrag „Jodat- und Bromatmethoden" aus der zweiten Auflage um einen wertvollen Abschnitt über den Ersatz jodometrischer Verfahren. In diesem Abschnitt werden wie in den früheren von Lang verfaßten Kapiteln vorwiegend Methoden behandelt, an deren Ausarbeitung der Autor maßgebenden Anteil hatte und die zum Teil an anderer Stelle bisher nicht veröffentlicht sind. Die Beiträge der anderen Autoren, die aus den früheren Auflagen übernommen wurden, sind für die neue Auflage sorgfältig durchgesehen, in bezug auf die neue Literatur ergänzt und, wenn notwendig, an überholten Stellen gekürzt worden. Das Werk wird demnach auch in der neuen Auflage den Benutzern ein willkommener Ratgeber bei Verwendung der neuen Analysenmethoden sein.

H. Hecht. *Präparative anorganische Chemie*. VII, 216 Seiten mit 58 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951. Ladenpreis Ganzleinen DM 19,80.

Das Werk soll als Anleitung für das allgemeine anorganisch-präparative Praktikum im Universitätsstudium dienen. Deshalb wird von der Beschreibung sehr

[1] Besprechungen der 1. und 2. Auflage vgl. diese Z. **101**, 117 (1935); **109**, 182 (1937).

schwierig oder nur mit großem apparativem Aufwand herzustellender Präparate abgesehen. Den eigentlichen Arbeitsvorschriften ist ein nicht allzu langer, aber das wesentliche enthaltender Abschnitt über die Arbeitsmethoden vorangestellt. Dann folgen Vorschriften für die laboratoriumsmäßige Darstellung der wichtigsten Gebrauchsgase. Die Präparate sind nach Stoffklassen eingeteilt (Metalle, Oxyde, Peroxyde, Halogenderivate, Sulfide, Salze der Sauerstoffsäuren, Komplexverbindungen usw.). Es werden möglichst verschiedenartige Stoffklassen berücksichtigt, um den Studierenden eine umfassende Stoffkenntnis zu vermitteln. Außer den im Unterricht seit Jahren bewährten Vorschriften sind auch viele aus dem neueren Schrifttum übernommen. Der Verfasser bemühte sich, nach Möglichkeit alle Vorschriften auf ihre Verläßlichkeit zu überprüfen. Dies erhöht den Wert des Werkes bedeutend und es ist auch nicht als Fehler anzusehen, wenn der Verfasser gewissen Stoffen, die er besser kennt, einen breiteren Raum zugesteht als anderen. Man kann das Buch von Hecht, das auf Anregung und mit Unterstützung von Prof. Dr. G. Jander geschrieben wurde, für den Praktikantenunterricht bestens empfehlen.

H. Grubitsch, *Anorganisch-präparative Chemie. Arbeitsmethoden und ausgewählte Beispiele*. XXIII, 479 Seiten mit 222 Textabbildungen. Springer-Verlag, Wien 1950. Preis DM 29,—.

Das Buch zerfällt in zwei Teile von ungefähr gleichem Umfang. Im ersten allgemeinen Teil werden die technischen Fertigkeiten, die Glasbearbeitung, die Verfahren zur Erzeugung niederer und hoher Temperatur, die Thermostaten, elektrische Messungen und Schaltungen, Temperaturmessung, Vakuumtechnik, Arbeiten bei hohen Drucken, Phasentrennungen, das Arbeiten mit Gasen, der Zusammenbau von Apparaturen und Reinheitsprüfungen behandelt. Daran schließt sich ein sehr zu begrüßender ausführlicher Abschnitt über Unfallverhütung, Giftgefahren und Vergiftungen im Laboratorium. Der zweite spezielle Teil umfaßt eine große Zahl von Übungsbeispielen. Sie sind nach der Schwierigkeit der Darstellung steigend mit römischen Ziffern I—V gekennzeichnet. Die den Stufen I und II entsprechenden, leicht herzustellenden Präparate sind nur in geringer Zahl aufgenommen. Der Verfasser richtet sich in seinem Buch also in erster Linie an Fortgeschrittene, die mit dem Stoff schon einigermaßen vertraut sind. Von diesen wird erwartet, daß sie auch mit gefährlichen Stoffen umzugehen lernen und es wird demnach auch die Darstellung einzelner sehr giftiger oder sehr explosibler Substanzen beschrieben. Die große Laboratoriumserfahrung des Verfassers läßt erwarten, daß die Arbeitsvorschriften zuverlässig sind. Die zahlreichen klaren Abbildungen erleichtern das Verständnis der verwendeten, zum Teil recht komplizierten Apparaturen.

G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. 1. und 2. Lieferung. 320 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951. Preis geh. DM 21, je Lieferung.

Das groß angelegte Werk soll etwa 8 Lieferungen zu je 160 Seiten umfassen. Es sind drei Kapitel vorgesehen mit den Titeln: I. Präparative Methoden, II. Elemente und Verbindungen und III. Spezielle Stoffgruppen. Innerhalb dieser Kapitel werden die einzelnen Abschnitte von Fachleuten bearbeitet, die auf dem betreffenden Gebiet besondere Erfahrungen besitzen. Die bisher erschienenen 2 Lieferungen enthalten auf 96 Seiten das I. Kapitel „präparative Methoden", das von P. W. Schenk und G. Brauer verfaßt wurde. Man findet in diesem Kapitel u. a. Angaben über die zur Verwendung kommenden Materialien (Glas, keramische Materialien, Metalle, Lösungsmittel, Schmiermittel), über Vorrichtungen zur Erzeugung, Einhaltung und Messung hoher und tiefer Temperaturen, über das

Arbeiten im Hochvakuum und unter Luftausschluß, über das Arbeiten mit Gasen, mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel, über das Reinigen von Substanzen und die Reinheitsprüfung. Erfreulich ist, daß kein Wert auf Vollständigkeit gelegt wird, vielmehr ist die Stoffauswahl weitgehend subjektiv und, soweit man das beurteilen kann, wird nur das gebracht, was nach dem heutigen Stand tatsächlich brauchbar ist. Vom II. Kapitel enthalten die vorliegenden 2 Lieferungen die Abschnitte Wasserstoff, Deuterium, Wasser (bearbeitet von M. Baudler), Wasserstoffperoxyd (M. Schmeisser), Fluor, Fluorwasserstoff (H. v. Wartenberg), Fluorverbindungen (W. Kwasnik), Chlor, Brom, Jod (M. Schmeisser), Sauerstoff, Ozon (P. W. Schenk) und Schwefel, Selen, Tellur (F. Fehér). Auch in diesem Kapitel stellt man fest, daß nicht beabsichtigt ist, Bekanntes immer wieder zu beschreiben. Z. B. beschränken sich die Angaben über Wasserstoff auf die Reinigung des Handelswasserstoffs und die Darstellung reinsten luftfreien Gases, bei Wasser ebenfalls auf die Gewinnung reinsten Wassers, dagegen wird der Darstellung von Deuterium und Deuteriumverbindungen (mit Halogenen, Schwefel, Stickstoff) beträchtlich mehr Raum zugestanden. Auch bei Wasserstoffperoxyd verzichtet man auf die Wiedergabe der Darstellungsmethoden und behandelt nur die Gewinnung des 100%igen Produktes aus der 30%igen Handelsware. Ähnliches gilt für die anderen genannten Abschnitte. Man darf also bei dem Handbuch von Brauer mit einem durchaus modernen Werk rechnen. Da ein umfassendes Werk dieser Art fehlt, ist sein Erscheinen mit Genugtuung zu begrüßen.

F. Friedrichs, *Das Glas im chemischen Laboratorium.* 147 Seiten mit 148 Abbildungen. Verlag von Heinrich Jakobs, Rheydt/Rhld. 1951. Preis DM 9,50.

Das von einem Fachmann mit langjähriger Erfahrung auf dem Gebiet der glasverarbeitenden Industrie geschriebene Büchlein behandelt im ersten Teil die allgemeine Technologie der Glasverarbeitung, im zweiten Teil die spezielle Technologie der Fertigung von Laboratoriumsgeräten und im dritten Teil die Glasapparatekunde. Das Werk ist sowohl für den Hersteller als auch für den Verbraucher der Glasgeräte, also für den Glastechniker und den Chemiker bestimmt. Es ist für den letzten sicher sehr lehrreich. Manches über die Verarbeitung des Glases Gesagte wird der Chemiker bei Herstellung einfacher Geräte im Laboratorium gut verwerten können, aus dem dritten Teil erhält er, unterstützt durch die zahlreichen guten Abbildungen, einen anschaulichen Überblick über die Vielfalt der Laboratoriumsgeräte und Apparaturen, die von der Technik hergestellt werden.

A. Kurtenacker.

E. Wiberg: *Die chemische Affinität. Eine Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen.* XII, 254 Seiten mit 36 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Ganzleinen DM 24,—.

In dem vorliegenden Bändchen erläutert der Verfasser auf etwa 200 Seiten mit Hilfe der Hauptsätze der chemischen Thermodynamik den Begriff der chemischen Affinität und deren Messung. Durch Einführen einfacher Symbole und Indices werden die für den Anfänger schwierigen Formeln und Umrechnungen leicht verständlich, wobei anschauliche Skizzen ihre Anwendungen erläutern. Hervorzuheben ist, daß der etwas abstrakte Begriff der Entropie als Kapazitätsfaktor thermischer Energie eingeführt wird, wodurch ihre Erfassung bedeutend erleichtert wird. In einem Anhang befindet sich eine tabellarische Übersicht wichtiger Normal-Bildungsarbeiten und -Potentiale, die ohne weiteres eine Entscheidung über die Versuchsbedingungen anorganisch-chemischer Reaktionen ermöglichen.

F. Halla, *Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe.* Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. XVI, 638 Seiten mit 346 Abbildungen und 1 Tafel.

Verlag Johann Ambrosius Barth. Leipzig 1951. Preis brosch. DM 45.—; geb. DM 46,50.

Das vorliegende Werk umfaßt auf etwa 600 Seiten die ausführliche Beschreibung der mit dem Krystall-Zustande zusammenhängenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen. Hierbei sind besonders die neuere Darstellung der Quantenmechanik sowie die Anschauungen der Mischkrystallbildung nach Hume-Rothery und seiner Schule berücksichtigt worden, wodurch ein abgerundetes Bild des Krystall- und Atomaufbaues entstanden ist. Das Buch ist daher für den Werkstoff-Ingenieur und -Chemiker unentbehrlich, zumal es ein 37 Seiten umfassendes alphabetisches Literaturverzeichnis enthält.

K. Schäfer, *Physikalische Chemie.* Ein Vorlesungskurs. IX, 294 Seiten mit 71 Abbildungen. Springer-Verlag. Berlin. Göttingen. Heidelberg 1951. Preis geb. DM 19,60.

Auf knapp 300 Seiten versucht der Verfasser, den Studierenden mit den Grundzügen der physikalischen Chemie vertraut zu machen. Wie bereits im Vorwort betont, wird zum Studium dieses Büchleins außer einigen Grundkenntnissen der reinen Physik und Chemie vor allem die Fähigkeit zur Durchführung einfachen Differenzierens und Integrierens vorausgesetzt; denn ohne die zugehörigen mathematischen Ableitungen, die der Verfasser möglichst vollständig wiedergibt, ist eine verstandliche Darstellung der zum Studium der physikalischen Chemie benötigten Vorstellungen und Überlegungen undenkbar. Obwohl hierdurch ihre Beschreibung besonders in den letzten Kapiteln etwas knapp geworden ist, kann das Büchlein dem Studierenden der physikalischen Chemie doch wärmstens empfohlen werden.

O. Fuchs.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur. O. Diels. *Einführung in die organische Chemie.* 14. veränderte Auflage. XIII. 325 Seiten mit 33 Abbildungen. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1950. Preis DM 18.—.

Haufig ist das Schicksal eines als Einführung in ein Fachgebiet geschriebenen Buches, daß es allmählich zu einem kleinen Handbuch anwächst. Ein besonders glückliches Beispiel für eine andersartige Entwicklung ist die jetzt in 14. Auflage vorliegende „Einführung in die organische Chemie" von Diels, die ihren äußeren Umfang kaum geändert hat. Durch eine sehr klare, knappe Fassung aller wesentlichen Grundlagen ist es aber immer wieder gelungen, Platz zu schaffen für alle wesentlichen Neuentwicklungen, die einen ihnen in einer Einführung gebührenden Raum erhalten haben. Der besonders übersichtlichen und wohl durchdachten Gliederung und der guten Darstellung verdanken viele Chemiker ihre Grundkenntnisse der organischen Chemie und so gebührt dem Verlag Chemie ein besonderer Dank, daß er durch diese Lizenzausgabe den neu ergänzten „Diels" allen wieder zugänglich gemacht hat.

W. Fresenius.

Holleman-Richter, *Lehrbuch der organischen Chemie.* 27. und 28., durchgesehene und verbesserte Auflage. XII, 526 Seiten mit 97 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Preis Ganzleinen DM 24,—.

Schon ein Jahr nach Erscheinen der 26. Auflage wurde die Herausgabe der nun vorliegenden Doppelauflage notwendig. Dies ist der beste Beweis für den großen Wert des ausgezeichneten Lehrbuches, das nun schon seit mehr als 50 Jahren zahlreichen Generationen von Studierenden die grundlegenden Kenntnisse der organischen Chemie vermittelt. Friedrich Richter, in dessen bewährten Händen

die Herausgabe des Lehrbuches seit mehr als 20 Jahren liegt, hat dafür gesorgt, daß der Inhalt auch diesmal wieder dem neuesten Stand des Wissensgebietes entspricht. Das Lehrbuch wird seine Aufgabe auch weiterhin bestens erfüllen.

R. Belcher und A. L. Godbert, *Les Méthodes semi-micro dans l'analyse organique quantitative*. Übersetzt von G. Mangeney; mit einem Geleitwort von E. Kahane. XII, 268 Seiten mit 42 Abbildungen. Verlag Dunod, Paris 1951. Preis brosch. 920 Fr.

Die Halbmikro-Elementaranalyse hat gegenüber der Makroanalyse die Vorteile der viel rascheren Ausführung und des kleinen Materialverbrauches. Dabei stellt die Halbmikroanalyse an das Geschick und die Erfahrung des Experimentators viel geringere Anforderungen als die eigentliche Mikroanalyse. Da die Analysenwerte bei allen drei Verfahren ungefähr gleich genau sind, bevorzugt man das Halbmikroverfahren in steigendem Maße im Unterricht und in der Praxis. Das vorliegende Werk (das eine Übersetzung des im Jahre 1944 erschienenen englischen Originals ist) gibt eine sehr gute und ausführliche Anleitung zur Durchführung der Halbmikroanalyse angefangen von der Behandlung und Prüfung der Waage und Gewichte über die Bestimmung der einzelnen Elemente (C, H, N, S, Halogene, P, As) und der funktionellen Gruppen (Carboxyl, Methoxyl, Acetyl) zur Bestimmung der wichtigen physikalisch-chemischen Konstanten (Dichte, Schmelz-, Siedepunkt, Molekulargewicht). Im Anhang sind die Verfahren zur Reinigung kleiner Substanzmengen eingehend behandelt. Alle Verfahren sind von den Verfassern selbst überprüft worden und haben sich auch in der Hand von verhältnismäßig ungeübten Studierenden bewährt.

W. Utermark, *Schmelzpunkt-Tabellen organischer Verbindungen*. XII, 572 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1951. Preis brosch. DM 60,—; geb. DM 63,—.

Über 3300 organische Verbindungen sind in den vorliegenden Tabellen nach steigendem Schmelzpunkt angeordnet. Außer Namen und Summenformel der Verbindungen sind die Strukturformeln, die Molekulargewichte, Aggregatzustand, Farbe, spez. Gewicht, Siedepunkt, Beilstein-Zitat, einige weitere physikalische Konstanten und Eigenschaften, Löslichkeit und schließlich nach Möglichkeit chemische Erkennungsreaktionen angegeben. Das Werk ist aus den Bedürfnissen der analytisch-chemischen Praxis, besonders der Untersuchung pharmazeutischer Präparate entstanden. Es wird, da ein ähnlich umfassendes Werk bisher fehlt, allen auf dem einschlägigen Gebiet tätigen analytischen Chemikern ein sehr willkommener Behelf sein.

J. Timmermans, *Physico-chemical Constants of pure Organic Compounds*. VIII, 693 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc. Amsterdam 1950. Preis 47,50 holl. Gulden.

Als Aufgabe des Werkes bezeichnet der Verfasser die möglichst vollständige Sammlung jener physikalisch-chemischen Konstanten organischer Verbindungen, die mit einer dem heutigen Stand der Wissenschaft entsprechenden Genauigkeit festgestellt worden sind. Unter diesem Gesichtspunkt sind aus den vielen vorhandenen Messungen die zuverlässigsten ausgewählt worden. Das gesamte Material wird in Form von Tabellen gebracht, die nach Stoffen (Kohlenwasserstoffe, Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoff-, schwefelhaltige Derivate und Derivate mit anderen Elementen) angeordnet sind. Für die Sorgfalt und Zuverlässigkeit der Auswahl des Zahlenmaterials bürgen Name und Stellung des Verfassers, der Direktor des International Bureau of Physico-chemical Standards ist. Das Werk hat zweifellos auch für den auf organischem Gebiet arbeitenden analytischen Chemiker große Bedeutung.

A. Kurtenacker.

1. Elementaranalyse.

Zahlreiche Geräte für die mikrochemische Bestimmung von C, H, N, S, Halogen werden von Al Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. O. Willits[1] an Hand von genauen Abbildungen beschrieben. Die Geräte werden zur Normierung vorgeschlagen.

A. Kurtenacker.

Über die oxydative Zersetzung organischer Substanzen durch Persulfat in Anwesenheit von Silbernitrat als Katalysator stellten F. Feigl und A. Schaeffer[2] Versuche an. Dieses Verfahren verspricht gegenüber den bisher üblichen Zersetzungsmethoden, wenn man von der einfachen Veraschung absieht, erhebliche Zeitersparnis. Von 40 untersuchten Substanzen erwiesen sich 3 als resistent (MoO_3-Benzoinoxim, Antimonpyrogallat, Kobalt(III)-α-Nitroso-β-Naphtholat). Ferner liefern Verbindungen mit SH- und SMe-Gruppen bei dieser Oxydation elementaren S. Nachteilig ist auch der starke Verbrauch an Perschwefelsäure durch größere Mengen Alkohol und Essigsäure bzw. Natriumacetat sowie die Bindung des Katalysators durch große Mengen Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid. Die Autoren führen eine Reihe einzelner Anwendungsmöglichkeiten an, bei denen es sich u. a. um die analytische Erfassung eines Metalles in organischen Verbindungen, die Befreiung eines Filtrates von unerwünschten organischen Reagenzien, den Gebrauch von organischen Fällungsmitteln bei der Gruppenfällung im Laufe analytischer Trennungsgänge (Bsp. Cupferron, Tannin) handelt.

Methode: Die zu prüfende Lösung oder Suspension (10—30 ml) wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4, etwa 2 ml 0,2 n $AgNO_3$-Lösung und etwa 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ oder $K_2S_2O_8$ versetzt und unter dauerndem Umschütteln schwach erwärmt, bis lebhafte Gasentwicklung eintritt. Nach Ende der Reaktion wird 2—3 min gekocht, um überschüssiges Persulfat zu zersetzen. Bei starker Schaumentwicklung ist sorgfältiges Schütteln und nach Aufhören des Schäumens nochmaliger Zusatz von Persulfat erforderlich. H. Mesech.

Kohlenstoff und Wasserstoff. *Eine rasch arbeitende Mikro-Verbrennungsmethode* schlagen R. Belcher und G. Ingram[3] vor. Sie beruht auf der Technik der „leeren Röhre"[4]. Die Verbrennungseinrichtung ist gekennzeichnet durch eine vertikale Verbrennungsröhre, von der eine 38 cm-Zone durch einen halb so langen Ofen erhitzt wird, durch einen einfachen Ofen vom Spalttyp, der 1000° C zu erreichen gestattet und ein Reinigungssystem, in dem die verbrauchten Reagenzien sogleich ersetzt werden. Die *Verbrennungsröhre* wird von O_2 durchströmt, der durch Hemmplatten in der Verbrennungskammer mit den Verbrennungsprodukten ausreichend vermischt wird. Quarzwolle dient zum Auffangen von C-Teilchen und ragt etwas in die Kammer hinein. Sie wird im Ofen auf 900° C erhitzt, der kürzere horizontale Teil enthält Ag-Gaze und wird bei 650° C gehalten. Zur *Absorption* wurden Fl.-schenträgersche Röhren den Preglschen vorgezogen. Der zur Absorption von Stickoxyden dienende Behälter wird zwischen die Absorptionsröhren geschaltet. Die Mangandioxydfüllung reicht für 50 Bestimmungen N-haltiger Verbindungen aus. Die Schwefeloxyde und Halogene werden von dem erhitzten Silber absorbiert. Die Verbrennung kann in 10 min beendet sein. H. Freytag.

[1] Committee for the Standardization of Microchemical Apparatus, Division of Analytical Chemistry, American Chemical Society, Analytic. Chemistry **21**, 1555 (1949); **23**, 523 (1951).

[2] Analystica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 458 (1950).

[3] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 118 (1950).

[4] Belcher, R., u. C. E. Spooner: J. Chem. Soc. **1943**, 313.

Die durch Stickoxyde hervorgerufene Beeinträchtigung der Genauigkeit von Mikroelementaranalysen konnten R. Belcher und G. Ingram[1] durch Verbesserung der Absorptionsbedingungen ausschalten. Als geeignetstes Absorptionsmittel für die Stickoxyde erwies sich gekörntes Mangandioxyd, das hinter dem Wasserabsorptionsgefäß eingeschaltet wird. Da sich gezeigt hat, daß Kondensationströpfchen von Wasser sehr leicht Stickoxyde absorbieren, wodurch die Wasserstoffwerte zu hoch ausfallen, ist zwischen Ende des Verbrennungsofens und dem Absorptionsgefäß eine Kupferhalterung als Wärmeüberträger angebracht, um eine vorzeitige Wasserkondensation bei der üblichen langsamen Verbrennungsmethode zu verhindern; bei der Schnellmethode ist dies nicht nötig. Zur Herstellung von gekörntem Mangandioxyd verrührt man 50 g möglichst reines gefälltes Oxyd mit 500 ml 5%iger Schwefelsäure und erhitzt unter Rühren 30 min lang. Darauf wäscht und spült man das Ungelöste auf einen Sintertiegel und wäscht nochmals mit heißem Wasser aus, bis der Ablauf nicht mehr sauer gegen Lackmus reagiert. Man trocknet bei 150° und drückt die Masse in einer flachen Krystallisierschale mit dem Spatel breit; die erhärtete Masse zerbricht man im Mörser in Stückchen von 10—14 Maschen Siebweite. — Das Absorptionsmittel wird in leistungsfähige Absorptionsröhren gefüllt, von welchen 2 Formen in der Originalarbeit abgebildet sind. Eine Rohrfüllung reicht für mindestens 50 Verbrennungen. Die mit dem Absorptionsmittel erhaltenen Analysenwerte sind sehr genau. Erwähnt sei, daß Mangandioxyd sich nach R. Belcher[2] auch sehr gut zur Absorption von SO_2 bei Kohlenstoffbestimmungen im Stahl eignet. H. Zellner.

Zur Mikro-C-H-Bestimmung von stickstoffhaltigen Substanzen besonders auch von Pikraten wurde von G. Kainz[3] eine einfache Apparatur konstruiert, die auf gravimetrischem Wege Serienanalysen unter Verwendung von metallischem Cu zur Reduktion der Stickoxyde gestattet.

In Abb. 1 ist das Schema des Geräts angegeben. In *A* erfolgt Verbrennung im Luftstrom und die Reduktion am glühenden Cu. Dann bedarf es nur 5 min Nachspülzeit, während bei PbO_2 20 min erforderlich sind, da dieses hygroskopisch ist.

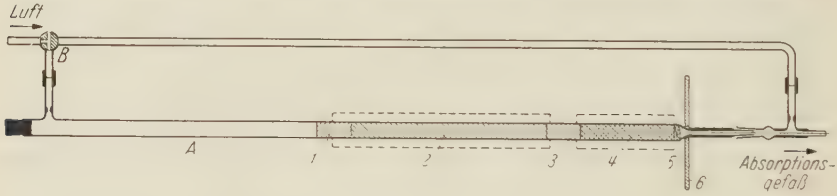

Abb. 1. Mikro-C-H-Bestimmungsgerät für N-haltige Substanzen nach G. Kainz.
1 und 3 Ag(Pt)-Welle, 2 CuO, 4 Cu, 5 Ag-Draht, 6 Wärmeschutzschirm.

Nach Umstellung des Dreiweghahnes *B* wird der Luftstrom unter Umgehung der Rohrfüllung durch den Schnabel des Verbrennungsrohres in die Absorptionsgefäße geleitet. Hierdurch wird die Füllung geschont, in den Absorptionsgefäßen der Stickstoff leicht durch Luft ersetzt und etwa im Schnabel kondensiertes Wasser übergeführt. Die Analyse wird um 10 min verkürzt. Zur Reduktion der Stickoxyde dienen Cu-Präparate mit großer Oberfläche, die verhältnismäßig selten regeneriert werden müssen. Man reduziert im Rohr selbst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. H. Freytag.

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 401 (1950).
[2] J. Soc. Chem. Inst. **64**, 111 (1945); vgl. diese Z. **129**, 445 (1949).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 569 (1950).

Sauerstoff. *Zur Halbmikrobestimmung in organischen Substanzen* modifizierten H. W. Deinum und A. Schouten[1] die Methode von Spooner[2], die wiederum auf das bekannte Verfahren von J. Unterzaucher[3] zurückgeht. Die zu untersuchende Probe wird in der Glühhitze im Stickstoffstrom zersetzt und die Pyrolyseprodukte werden bei 1050—1100° über Kohlenstoff geleitet, wobei der gesamte Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeht. Zur Bestimmung wird CO zu CO_2 oxydiert und dieses maßanalytisch bestimmt. An Stelle der bisher üblichen Oxydationsverfahren (mit Hopcalit oder Jodpentoxyd) empfehlen die Verfasser die Umsetzung des Kohlenoxyds mit rotem Quecksilberoxyd, weil damit kleinere Leerwerte erhalten werden als mit J_2O_5. Die Oxydation mit HgO vollzieht sich bei 150° quantitativ. Etwa anwesender Wasserstoff reagiert nur sehr wenig mit HgO, Methan wird gar nicht oxydiert. Die beiden Gase beeinträchtigen daher die Sauerstoffbestimmung nicht. Die Qualität der zum Glühen dienenden Kohle spielt eine große Rolle. Als brauchbar erwiesen sich Aktivkohle (Farnell-Kohle) und aus tiophenfreiem Benzol erzeugter Ruß. Der verwendete Stickstoff wird in einer Reihe von Waschflaschen sehr sorgfältig gereinigt mit Ammoniak, Kupferstückchen in ammoniakalischer NH_4Cl-Lösung, Schwefelsäure, Chlorcalcium, Ascarit, Anhydron und Phosphorpentoxyd. Die Zersetzung erfolgt in einem Quarzrohr von 75 cm Länge und 1,2 cm lichter Weite, das am Ende eine 12 cm lange Schicht von Aktivkohle zwischen 2 Platinscheiben enthält. Dieser Teil des Rohres wird im elektrischen Ofen auf 1050—1100° C erhitzt. Die Probe wird im Platinschiffchen in den vorderen Teil des Quarzrohres eingeschoben und hier mit einem Brenner auf etwa 600—700° C erhitzt. Die Gase streichen dann über festes Kaliumhydroxyd, werden mit Anhydron getrocknet, hierauf durch ein im elektrischen Ofen auf 150° C erhitztes, mit rotem Quecksilberoxyd gefülltes Rohr geleitet. Gegen Ende der Bestimmung leitet man trockene Luft durch das HgO-Rohr und erhöht die Temperatur vorübergehend auf 250° C. Das entweichende Quecksilber wird in einem Gefäß zurückgehalten. Zur CO_2-Bestimmung gehen die Gase dann durch ein mit 50 ml 0,05 n Barytwasser beschicktes Absorptionsgefäß. Der $Ba(OH)_2$-Überschuß wird mit 0,05 n Salzsäure aus einer auf dem Absorptionsgefäß angeordneten Bürette zurücktitriert. Als Indicator dient 1%ige alkoholische Lösung von Kresolphthalein. Eine Blindprobe wird in gleicher Weise mit sauerstofffreier Substanz ausgeführt. Die Kohle wird vor der ersten Benutzung 5×24 Std lang bei 1150—1200° C im Stickstoffstrom ausgeglüht und im Stickstoffstrom erkalten gelassen. 4 mg Sauerstoff können nach diesem Verfahren mit einem mittleren Fehler von 0,05 mg bestimmt werden. Zahlreiche mit verschiedenen Substanzen ausgeführte Beleganalysen zeigen die allgemeine Brauchbarkeit der Methode. Der verwendete Apparat ist in der Originalarbeit abgebildet und die Einzelheiten der durchgeführten Versuche sind ausführlich beschrieben.

K. H. Lichtenberger.

Zur direkten Sauerstoffbestimmung in C-, H- und O-haltigen Verbindungen modifizierten Ch. C. Harris, D. M. Smith und J. Mitchell jr.[4] das Verfahren von Unterzaucher[5], bei dem unter Umständen große Leerwerte erhalten werden. An Stelle von Stickstoff dient Helium als inertes Gas, entsprechend einem schon früher von W. W. Walton, F. W. McCulloch und W. H. Smith[6] vorgeschlagenen Verfahren. Der gleichzeitig mit CO entstandene Wasserstoff wird durch Diffusion

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 286 (1950).
[2] Fuel in Science and Practice **26**, Nr. 1 (1947).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); vgl. diese Z. **132**, 75, 292 (1951).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1297 (1950).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **72** B, 391 (1940); vgl. diese Z. **132**, 292 (1951).
[6] J. Research Natl. Bur. Standards **40**, 443 (1948).

durch eine auf 450° erhitzte Palladiumröhre entfernt. Das Kohlenoxyd befindet sich dann nur im Gemisch mit Helium. Anschließend mißt man die Zusammensetzung des Helium-CO-Gemisches mittels einer mit einem Strom von 550 mAmp. beheizten und mit bekannten Gasgemischen geeichten Wärmeleitfähigkeitsbrücke mit einer Empfindlichkeit von 0,2% CO/mV, möglichst mit automatischer Anzeige. Die zum Glühen benötigte Kohle wird in Form von Pastillen von 4 mm Durchmesser und 1 mm Dicke angewendet, die man aus aschefreiem Lampenschwarz mit 1% Graphit formt. Aktivkohle erwies sich als unzuverlässig.

Mit dem Verfahren kann man den Sauerstoffgehalt von festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen bei Einwaagen von etwa 100 mg mit einer Genauigkeit von mindestens 1%, bezogen auf Sauerstoff, bestimmen. Ausführliche weitere Einzelheiten in bezug auf die Durchführung des Verfahrens wolle man im Original einsehen. H. Zellner.

Von den Verfahren zur Mikro-Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen ist nach vergleichenden Untersuchungen von A. O. Maylott und J. B. Lewis[1] die Methode von Unterzaucher dem Verfahren von H. ter Meulen[2] und natürlich auch dem indirekten Liebigschen Verfahren bedeutend überlegen. Die nach ter Meulen erhaltenen Resultate sind auch in günstigen Fällen schlechter reproduzierbar als die Werte nach Unterzaucher. Nachteilig wirken sich bei dem Verfahren von ter Meulen die geringe Lebensdauer, die wechselnde Wirksamkeit des Katalysators sowie seine Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte aus. Außerdem ist noch kein Absorptionsmittel gefunden, welches Wasser quantitativ absorbiert, das bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen auftretende Ammoniak aber gar nicht zurückhält. Das Verfahren von Unterzaucher gibt im allgemeinen gleichmäßige, genaue Resultate. Besondere Maßnahmen sind bei Untersuchung schwefelhaltiger Materialien erforderlich. In den Gasen treten dann H_2S, CS_2 und COS auf. H_2S wird durch Ascarit absorbiert. Um die Störungen durch die beiden anderen Gase auszuschalten, kondensiert man sie in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle und ermittelt, wenn es auf große Genauigkeit ankommt, die Menge des kondensierten Kohlenoxysulfides, um entsprechend zu korrigieren. Die erforderliche Apparatur ist in der Originalarbeit abgebildet und genau beschrieben. Zur Untersuchung von Substanzen, die anorganisch gebundenen Sauerstoff enthalten (z. B. Carbonate, Eisen- oder Bleioxyde), eignet sich das Verfahren von Unterzaucher nicht. H. Freytag.

Stickstoff. *Zur Mikrobestimmung in organischen Verbindungen* benutzt G. Mangeney[3] eine Modifikation des Verfahrens von W. Zimmermann[4]. Durch die vorgenommene Abänderung ist es ohne Umstellung der Apparatur oder ergänzende Maßnahmen möglich, je nach dem Stickstoffgehalt der Probe, mit Mengen von 1—15 mg Substanz nach dem Mikroverfahren oder mit Mengen von 15—30 mg im Halbmikroverfahren zu arbeiten. Das letzte ist von Vorteil bei Substanzen, deren Stickstoffgehalt nicht konstant und relativ niedrig ist. Als Quelle für das Kohlensäuregas wird wie bei Zimmermann Kohlensäureschnee verwendet, der in einer Thermosflasche mit Ventil enthalten ist, an welche mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens ein System von Zwei- und Dreiwegehähnen und Klemmen sowie ein Capillarrohr angeschlossen ist, das eine Umkehrung des Kohlensäurestromes

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1051 (1950).

[2] Rec. Trav. chim. Pays.-Bas **51**, 509 (1922); vgl. diese Z. **66**, 72 (1925); vgl. auch W. W. Russell, J. W. Fulton und M. E. Marks: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 384 (1933); **6**, 381 (1934); vgl. diese Z. **106**, 300 (1936).

[3] Bull. Soc. Chim. France **1950**, 74.

[4] Vgl. diese Z. **132**, 293 (1951).

ermöglicht und dadurch gestattet, unter Aufrechterhaltung der Verbrennungstemperatur von 700° C (erzeugt durch einen elektrischen Ofen) und ohne Wegnahme des Verbrennungsrohres nach Beendigung einer Stickstoffbestimmung sofort weitere Bestimmungen (bis zu 50) folgen zu lassen. A. GROHMANN.

Den Apparat zur Stickstoffbestimmung nach PARNAS-WAGNER haben M. LEVY und M. SAPIR[1] in folgenden Punkten abgeändert (s. Abb. 1): 1. Die Gummischlauchverbindungen zwischen Dampferzeuger und Destillierapparat und zwischen Destillierapparat und Kühler sind durch Halbkugelschliffe ersetzt. 2. Durch Anbringung eines Dreiweghahnes am Dampferzeuger kann der Dampf ohne weiteres wahlweise ins Freie oder in den Apparat geleitet werden. 3. Thermostatenhülle und Expansionsgefäß fallen fort. Dafür befindet sich das Destilliergefäß im Inneren eines Dampfmantels, wodurch ein viel schnelleres Erhitzen bei leichter Reinigung erreicht wird. A. EICHLER.

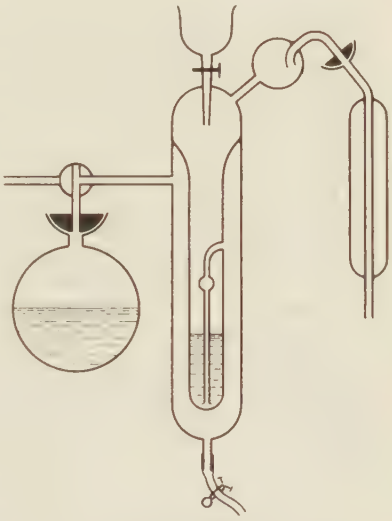

Abb. 1. Stickstoffbestimmungsapparat nach LEVY und SAPIR.

Eine mit einfachen Labormitteln zusammenstellbare Mikro-Kjeldahlapparatur, die für die klinisch-chemischen Reihenuntersuchungen an Stelle des PARNAS-WAGNER-Apparates[2] geeignet ist, gibt E. MÖHLAU[3] an. Das 100 ml-KJELDAHL-Kölbchen, das zum üblichen Schwefelsäureaufschluß gedient hat, befestigt man an einem Stativ und verschließt mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt eine bis auf den Grund des Kolbens reichende Einleiteröhre für die angesaugte, in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure ammoniakfrei gewaschene Luft. Durch die zweite Bohrung führt ein kleiner REITMEIER-Aufsatz (Spritzschutz), anschließend daran die Ableiteröhre für das Destillat, die in eine Vorlage mit 10 ml Absorptionslösung z. B. 0,01 n Schwefelsäure oder besser einem Gemisch von 5 ml 2%iger Borsäure, 5 ml dest. Wasser und Methylrot-Methylenblauindikator taucht; von da führt aus der zugekorkten Vorlage eine Verbindung zur Saugpumpe mit Rückschlagventil. Durch eine Verzweigung am Einleiterohr läßt man aus einem mit Quetschhahn abklemmbaren Trichter, z. B. 10 ml Wasser, sodann 5 ml 33%ige Natronlauge und darauf 5 ml Wasser, in den KJELDAHL-Kolben laufen, saugt einen gelinden Luftstrom hindurch und erhitzt mit Mikrobrenner 15 bis 20 min lang. Nach Beendigung des Versuchs, Abnahme der Kolben und Abspülen der Rohrleitungen, kann die Apparatur sofort wieder für eine neue Destillation, namentlich bei Verwendung von Wechselkolben, benützt werden. H. ZELLNER.

Die Veraschung nach KJELDAHL kann nach A. A. MAZO[4] durch Zugabe von 30—50 mg metallischen Selen so stark beschleunigt werden, daß zur Beendigung der Reaktion nur 15—30 min statt 3—6 Std benötigt werden. A. TROFIMOW.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **33**, 198 (1951).
[2] Vgl. J. K. PARNAS, diese Z. **114**, 261 (1938).
[3] Pharmazeut. Zentralhalle **89**, 334 (1950).
[4] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) H. **10**, 30 (1950) [Russisch].

Das Aufschlußverfahren mit Natriumperoxyd in einer für Mikro-, Halbmikro- und Makroanalysen geeigneten Bombe hat B. Wurzschmitt[1] vereinfacht. Statt die Analysensubstanz mit Zucker, Kaliumnitrat und Natriumperoxyd zu mischen, füllt man Äthylenglykol (8 Tropfen = 160 bis 170 mg) als geeignetste Zündsubstanz auf den Boden der Bombe ein. Hierzu gibt man soviel Natriumperoxyd, daß das Glykol gerade bedeckt ist, worauf die abgewogene Analysensubstanz (fest, in Ampullen eingeschmolzen, oder in Näpfchen, hierin, wenn erforderlich, mit etwas Natriumcarbonat bedeckt) zugegeben wird. Man überschichtet mit Natriumperoxyd, und zwar verwendet man für Mikro- und Halbmikroeinwaagen 3—4 g; bei Makroeinwaagen wird die Bombe unter vorsichtigem Aufstoßen bis 2 mm unterhalb des oberen Randes gefüllt, insgesamt mit etwa 11 g Peroxyd. Sehr voluminöse Substanzen werden zu Pastillen gepreßt. Ein Durchmischen wird nicht vorgenommen, wodurch das Arbeiten vereinfacht und die Verbrennungsreaktion gedämpft wird. Nur sehr leicht flüchtige Substanzen mischt man mit 5—6 g Natriumperoxyd. Tritt schon bei der Zugabe der ersten Anteile des Peroxyds eine Reaktion ein, dann deckt man Glykol und Analysensubstanz mit Natriumcarbonat zu. Nach Verschluß der Bombe und Einsetzen in den Schutzofen erfolgt Zündung durch einen Mikrobrenner. Äthylenglykol und Natriumperoxyd, also der reine Zündsatz, zünden schon bei 56°. Die Reaktion ist nach 10—20 sec beendet; nach weiteren 40—50 sec kann die Bombe aus dem Ofen genommen, in destilliertem Wasser abgekühlt und geöffnet werden. Wenn bei organischen Analysensubstanzen noch unverbrannter Kohlenstoff zurückgeblieben ist, stört dies die Weiterverarbeitung der erhaltenen Lösung nicht.

Die Bombe wiegt einschließlich Verschraubung, Deckel und Gummidichtung 155 g. Sie besteht aus besonders widerstandsfähigem Reinnickel mit 0,3% Mangan, besitzt mit Ausnahme von Deckel, Boden und Verschraubungsteilen 1,5 mm Wanddicke und wird von der Fa. *K. G. Janke u. Kunkel, Staufen i. Brsg.*, hergestellt. A. Eichler.

Schwefel. *Eine Methode zur Schwefelbestimmung unter Anwendung von schweren Isotopen* beschreiben A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse[2]. Entsprechende Verfahren für die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff haben die Verfasser bereits früher ausgearbeitet[3]. Zur Schwefelbestimmung diente $S^{34}O_2$ als radioaktiver Indicator. Die Einwaage a der zu untersuchenden Substanz wird mit Sauerstoffüberschuß verbrannt und gleichzeitig mit einem bestimmten Betrag b von schwerem Schwefeldioxyd $S^{34}O_2$ zur Einstellung des Gleichgewichtes in einem Quarzgefäß 60 min lang auf 700—800° erhitzt. Der Schwefelgehalt in Prozenten ergibt sich aus der Formel $\% S = 100 \cdot \frac{b\,(m-n)}{a \cdot n}$, worin m und n die Atomprozente an S^{34} in dem Schwefeldioxyd zu Beginn und nach Einstellung des Gleichgewichtes sind. Die Analyse erfolgt im Massenspektrometer. Um das bei der Verbrennung entstandene Schwefeldioxyd für die Messung zu konzentrieren, kondensiert man die Verbrennungsgase in flüssigem Stickstoff, pumpt den Sauerstoff ab, entfernt das Wasser in dem wieder verflüchtigten Gasrest durch mehrmaliges Leiten über trockenes Calciumchlorid. Dann friert man wieder mit flüssigem Stickstoff aus, läßt bei der Temperatur von Trockeneis Kohlendioxyd vergasen, pumpt ab, erwärmt schließlich auf Zimmertemperatur und analysiert das Schwefel-

[1] Mikrochemie u. Mikrochimica Acta **36/37**, 769 (1951); siehe hierzu Fortschr. chem. Forschg. **1**, 485 (1950); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 613 (1950).

[3] Grosse, A. V., S. G. Hindin u. A. D. Kirshenbaum: Analytic. Chemistry **21**, 386 (1949); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950).

dioxyd. - - Nach dem neuen Verfahren wurden Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Dimethylsulfat analysiert. Die Schwefelwerte stimmen im Mittel auf etwa 0,3% mit den theoretischen Gehalten überein.

Zur fehlerlosen Durchführung der Mikroschwefelbestimmung nach W. Zimmermann[1] gibt G. Bussmann[2] einige nützliche Verbesserungen bekannt, die vor allem ein zuverlässiges, vollständiges Übertreiben des Schwefelwasserstoffs ermöglichen.

Nach dem Zusammenschmelzen der Substanz mit 150 mg Kalium bringt man die in Stücke zerbrochene Capillare sowie das in 3 Teile zerschnittene Aufschlußröhrchen so, daß sie möglichst waagrecht zu liegen kommen, auf den Boden des Zersetzungskölbchens, das statt der zylindrischen Form besser Erlenmeyer-ähnlich geformt ist (Bodendurchmesser 30 mm, Höhe 50 mm); am Kölbchenboden ist innen Glasgrieß aufgeschmolzen. Nach dem Anschluß der Destillationsapparatur verdrängt man die Luft durch luftfreie Kohlensäure, die dem Gasentwickler von M. F. Fürter und G. Bussmann[3] entnommen wird. Um den notwendigen Druck zu erhalten, macht man den Cylinder *B* des Entwicklers 35 cm hoch. Das Gas wird durch zwei Waschflaschen mit 15%iger Titantrichloridlösung geleitet. Man legt die Absorptionslösung nach Zimmermann vor, leitet bei abgestelltem Kohlensäurestrom mit einigen Tropfen Salzsäure die Zersetzung des Kaliums ein und gibt nach abgeklungener Reaktion weiter soviel Salzsäure zu, daß alle Teile des Reaktionsröhrchens bedeckt sind. Man behandelt zu Ende, wie bei Zimmermann beschrieben. Das Auflösen des Kaliums in Methanol ist überflüssig. H. Zellner.

Zur Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen verbrennt R. N. Walter[4] die Probe zunächst in der Grote-Apparatur nach einer Vorschrift von O. E. Sundberg und G. L. Royer[5]. Das gebildete Sulfat wird nach der Methode von C. L. Ogg, C. O. Willits und F. G. Cooper[6] mit $BaCl_2$ titriert, wobei aber der Endpunkt mit Tetraoxychinon oder Dinatriumrhodizonat als innerem Indicator nicht visuell sondern photometrisch auf 0,004 mg S genau ermittelt wird. Die Lösung der Verbrennungsprodukte in 0,1 n Natronlauge wird mit möglichst wenig dest. Wasser aus der Verbrennungsapparatur herausgespült. Mit 5 ml gesättigtem Bromwasser oxydiert man das Sulfit zu Sulfat, gibt etwas mehr 0,1 n HNO_3 hinzu als der vorgelegten 0,1 n Lauge entspricht, verkocht den Bromüberschuß und reduziert das Volumen auf etwa 15 ml. Nach dem Abkühlen macht man mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch und dann mit 0,01 n HNO_3 eben sauer und überführt die Lösung in die 145 mm lange, 22 mm weite Titrationszelle, die 25 mm vom oberen Ende entfernt eine 40 mm weite kugelige Ausbauchung besitzt. Man setzt dann ein gleiches Volumen Alkohol und etwa 0,15 g Indicator[7] hinzu. Ein grünes Interferenzfilter mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei 520 bis 540 mμ wird in das photoelektrische Colorimeter eingesetzt und die Titrationszelle mit einem 3fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In dem mittleren Loch läuft mit mäßiger Geschwindigkeit der Stiel des Rührers, während dessen

[1] Mikroch. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951).

[2] Helvet. Chim. Acta **33**, 1566 (1950).

[3] Helvet. Chim. Acta **32**, 993 (1949); vgl. diese Z. **131**, 292 (1950).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1332 (1950).

[5] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 719 (1946).

[6] Analytic. Chemistry **20**, 83 (1948); vgl. diese Z. **129**, 406 (1949).

[7] Man verwendet das im Handel erhältliche, mit indifferentem Material verdünnte Tetraoxychinon oder krystallisiertes Dinatriumrhodizonat, das mit gepulverter Saccharose 1 : 300 verdünnt werden muß.

Flügel sich in Höhe der Zellenausbauchung befinden. Die „optische Dichte"-Skala des Photometers wird auf 0, das Galvanometer mittels der Nullkontrolle, die mit der Ausgleichsphotozelle verbunden ist[1], ebenfalls auf Null eingestellt. Man läßt jetzt aus der Bürette, deren Spitze gerade in die Flüssigkeit eintaucht, 0,02 n $BaCl_2$-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min zulaufen. Wenn man etwa $^2/_3$ der erforderlichen Menge zugegeben hat, wird infolge der Bildung von rotgefärbtem Ba-Salz des Indicators die Durchlässigkeit der Lösung herabgesetzt sein und die Galvanometernadel deshalb einen beträchtlichen Ausschlag zeigen. Wenn der Ausschlag etwa 30—40 Meßtrommel-Einheiten entspricht, unterbricht man die Reagenszugabe 5—10 sec, um den Pseudoendpunkt zum Verschwinden zu bringen. Sobald die Nadel wieder eine stabile Lage einnimmt, setzt man die Titration in 0,05 ml Portionen fort. Um die Galvanometernadel auf ihrer Skala zu halten, muß die Colorimetermeßtrommel von Zeit zu Zeit nachreguliert werden. Kurz vor Erreichung des Endpunktes erhöht sich die Einstellungsdauer des Galvanometers. Man titriert dann in 0,01 ml Stufen. Der Endpunkt wird dadurch erkannt, daß nach einer Reagenszugabe der anfängliche Ausschlag nicht mehr zurückgeht. — Wenn ein Verbrauch von weniger als 3 ml der $BaCl_2$-Lösung zu erwarten ist, muß vor Beginn der Titration zusätzlich 0,02 n K_2SO_4-Lösung zugegeben werden. H. Mesech.

Die Bestimmung von Schwefelspuren in organischen Verbindungen nach dem Prinzip der Verbrennung im Luftstrom wird von R. E. Holeton und A. L. Linch[2] dadurch verbessert, daß man die Probe in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Luftstrom zu einem Aerosol versprüht und so der Verbrennungszone zuführt. Die gasförmigen Oxydationsprodukte werden abgekühlt und die Schwefeloxyde durch Absorption in wäßriger Na-perboratlösung in Na_2SO_4 übergeführt, die Sulfatmenge wird als Bariumsulfat nephelometrisch bestimmt.

Die Apparatur besteht aus einem Zerstäubungsbrenner mit dem Zerstäuber und Probegefäß (Abb. 1). Die Verbrennungsröhre (2,5 cm ⌀, 120 cm Länge) ist aus Quarz, an jedem Ende 5 cm weit mit Asbestband umwickelt, auf dem sich eine 19-V-Chromwiderstandswicklung befindet (Widerstand 0,518 Ohm/30 cm). Der Heizdraht ist mit Asbestband isoliert, zur thermischen Isolierung befindet sich das Quarzrohr in einem Magnesiarohr. Ein Schema der gesamten Versuchsanordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben.

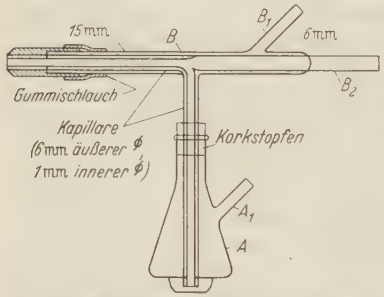

Abb. 1. Zerstäubungsbrenner für die Schwefelbestimmung nach Holeton und Linch.
A Probengefäß; A_1 Einlaßrohr für die Probe; *B* Zerstäuber; B_1 Luftüberschuß zur Verbrennung; B_2 Luftzufuhr zum Zerstäuber; B_3 Verstellbare Manschette zur Sprüheinstellung.

Schwerverbrennliche oder schwerbewegliche flüssige Proben sowie feste Substanzen löst man in Alkoholen, Äthylenglykoläthern, Dioxan oder Dimethylformamid; der S-Gehalt des Lösungsmittels wird getrennt bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt. Zur Vorbereitung der Bestimmung ersetzt man den Zerstäuber 11 durch ein Reagensglas, läßt langsam Luft durchströmen und erhitzt das Verbrennungsrohr 15 1 Std lang auf 800—900° C. Von 60 ml einer 1%igen Na-perboratlösung gibt man 5 ml in die Röhre 16 und verteilt den Rest auf die beiden Gasabsorber 17 und 18. Den Luft-

[1] Die Messungen wurden mit einem Klett-Summerson-Apparat ausgeführt.
[2] Analytic. Chemistry **22**, 819 (1950).

strom stellt man auf 1,5—2,0 l/min ein. Eine Zerstäubungsgeschwindigkeit von 10 g Probe/Std erwies sich am zweckmäßigsten und es empfiehlt sich, 20—25 g Probe zu verbrennen, wenn weniger als 5 Teile S je Million im Material enthalten sind. Nach der Verbrennung einer genügenden Probemenge ersetzt man den Zerstäuber wieder durch eine Reagensrohre und leitet noch 30 min lang Luft mit gleicher Geschwindigkeit durch den Apparat. Der Probenrest wird zurückgewogen. Nach Schließen der Luftzufuhr vereint man die Lösungen und Waschflüssigkeiten von 16, 17, 18 in einem 250 ml-Becher, fügt 2 g festes Na-perborat zu, bedeckt mit Uhrglas und erhitzt zum Sieden. Dann säuert man mit genau gemessener Menge verdünnter HNO_3 (20 ml konz. Säure auf 100 ml) gegen Kongorot schwach an, engt auf weniger als 40 ml ein, kühlt auf Raumtemperatur und macht mit verdünnter NH_4OH-Lösung gegen Brillantgelb schwach alkalisch. Hierauf vermischt man mit 5 ml 10%iger Gummiarabicumlösung, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt zur Marke, überträgt je 25 ml in Becher, fügt zu einem Teil 0,5 g Bariumchlorid hinzu und löst es durch Umschwenken. Zu beiden aliquoten Teilen gibt man 0,5 ml verdünnter HNO_3 und nochmals ebensoviel, wenn die Acidität gegen Congorot noch nicht erreicht ist. Hierauf wird die Lichtdurchlässigkeit der $BaSO_4$-Suspension gegen die

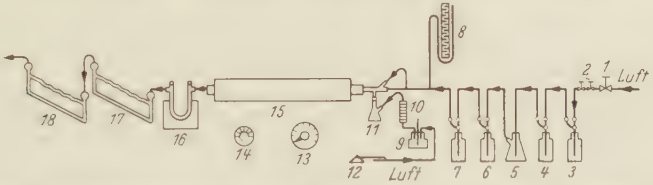

Abb. 2. Apparat zur Mikroschwefelbestimmung nach HOLETON und LINCH. *1* Nadelventil; *2* Druckreduzierventile; *3—7* Waschflaschen; Füllungen: 3 leer, 4 H_2SO_4, 5 Asbest, 6 Wasser, 7 30%ige Natronlauge. *8* Manometer; *9* Quecksilber-Sicherheitsgefäß; *10* Trockenrohr ($CaCl_2$); *11* Zerstäuber; *12* Regulator der Luftzufuhr zum Zerstäuber; *13* Regulierwiderstand; *14* Voltmeter; *15* Verbrennungsrohr; *16* Kühlfalle (Eisbad); *17, 18* Absorptionsgefäße.

Bafreie Lösung im Photometer (Blaufilter, 1 cm-Zelle) gemessen. Der Gesamt-S-Gehalt wird aus einer Eichkurve abgelesen. Zum Blindversuch wiederholt man die Bestimmung mit dem Reagensglas statt dem Zerstäuber. Ergibt eine Leerbestimmung während 2stündiger Reinigung einen S-Gehalt von mehr als 1,5 Teilen je Million, so sind alle Flüssigkeiten zu erneuern. Die Genauigkeit beträgt 5 bis 10% der vorhandenen S-Menge. H. FREYTAG.

Haogene. *Für die mikroanalytische Schnellbestimmung in organischen Substanzen* durch potentiometrische Titration hat R. LEVY[1] ein neues Verfahren angegeben. Die Veraschung organischer Substanzen erfolgt einfach, rasch und zuverlässig mit Natriumperoxyd in der PARR-Bombe[2]. Eine ebenso einfache und rasche Halogen-Mikrobestimmung anzuschließen ist jedoch problematisch, da übliche Verfahren infolge des hohen Salzgehaltes der Aschelösung unzuverlässig werden, wenn es sich um kleinste Mengen handelt. Es wird daher ein Verfahren ausgearbeitet (und sehr eingehend beschrieben), welches sich auf Angaben von P. BELLAMY[3] stützt, und in welchem die für den Wendepunkt einer potentiometrischen Titration durch $AgNO_3$-Lösung zwischen Silber- und Kalomelelektrode

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 741 (1951).

[2] ELEK, A., u. W. D. HILL: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2550 (1933); vgl. diese Z. **100**, 429 (B35); sowie B. WURZSCHMITT u. W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forschg. **1**, Heft 3 (1950); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); **134**, 372 (1951).

[3] BELLAMY, P.: Chim. analyt. **30**, 82 (1948).

charakteristische Zellspannung von vornherein gegengeschaltet wird. Es wird dann so lange mit Silbernitratlösung titriert bis Kompensation eingetreten ist (Methode der „gekennzeichneten Gleichgewichtspotentiale"). Ausreichende Empfindlichkeit der Null-Anzeige wird durch Anwendung eines Elektronen-Verstärkers gewährleistet, was allerdings auch nur dann der Fall ist, wenn das Endvolumen der Titrationen stets das gleiche ist. Die Kompensationsspannung wird an einem Potentiometer abgegriffen (Titrimeter nach JOUAN.)

Mikroeinwaage, Vorbereiten der PARR-Bombe, Veraschen, Abkühlen, Lösen der Asche, Neutralisation mit Schwefelsäure, Reduktion von Jodat mit Hydrazinsulfat und Titration beanspruchen bei der Cl-Bestimmung 36 min, bei Br 42 und für J 57 min, Zeiten, die bei Serienbestimmungen noch erheblich reduziert werden können. Die Titration von Cl erfolgt mit 0,01 n, Br und J können mit 0,002 n $AgNO_3$-Lösung aus Halbmikrobüretten zuverlässig bestimmt werden. Der Titrationsfehler beträgt $\pm$ 0,20% des Asche-Halogen-Gehalts. K. CRUSE.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Hilfe eines Nickel-Skelet-Katalysators beschreiben A. K. RUŽENCEVA und W. W. KOLPAKOVA[1]. Das Halogen wird bei Behandlung mit dem aluminiumhaltigen Katalysator in alkalischem Medium in der Wärme bzw. bei Zimmertemperatur abgespalten und das dabei entstandene Halogenid gravimetrisch oder durch Titration (nach VOLHARD oder potentiometrisch) bestimmt. Verschiedene Verbindungsklassen müssen, wie aus den Arbeitsvorschriften hervorgeht, unterschiedlich behandelt werden. Die Ergebnisse zahlreicher mitgeteilter Beleganalysen stimmen mit den berechneten oder nach Carius bestimmten Werten innerhalb weniger Zehntelprozente überein. — Herstellung des Katalysators: 100 g einer zerkleinerten und durch ein Sieb mit 0,75 mm Maschenweite gesiebten Nickel-Aluminium-Legierung mit 40% Nickel trägt man in 400 g einer 25%igen wäßriger Natronlauge im Laufe von 30—40 min unter energischem Rühren ein. Das Gefäß wird, solange die Reaktion heftig ist, von außen mit Eis gekühlt und anschließend auf dem Wasserbad 1 Std lang auf 50° C (nicht höher!) erwärmt. Nach Dekantieren der Lösung wäscht man den Niederschlag mit viel Wasser bis zur Neutralität gegen Phenolphthalein. Der Katalysator muß unter Wasser oder Alkohol kühl aufbewahrt werden. — Arbeitsvorschriften: 1. Für aromatische und schwerflüchtige aliphatische Verbindungen (Benzol- und Naphthalinderivate, die ein oder mehere Halogenatome im Kern oder in einer Seitenkette und zum Teil auch noch andere Substitutenten, wie Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino- oder Nitrogruppen, enthalten, aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe und -säuren mit Siedepunkten über 150° C sowie Hexachlorcyclohexan). 0,15—0,4 g Substanz werden eingewogen und in einem 250 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 20 ml 0,5 n alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, 15 ml 10%iger wäßriger Natronlauge und ungefähr 4 g Katalysator (feucht gewogen) 1½—2 Std unter Rückfluß gekocht. Nach Ende der Reaktion spült man den Kühler mit Wasser aus, filtriert vom Katalysator ab und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Halogenidreaktion. Im Filtrat wird nach Ansäuern mit Salpetersäure das Halogenid in bekannter Weise bestimmt. 2. Bei Substanzen, die zwischen 100 und 150° C sieden (aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe), wirft man die Einwaage samt Wägegläschen in einen Kolben, der mit 50 ml 0,5 n alkoholischer Kaliumhydroxydlösung und 4 g Katalysatorpaste beschickt ist; der Schliffstopfen des Wägegläschens wird vor dem Einwerfen gelockert. Hierauf wird wie unter 1 beschrieben weiter verfahren. 3. Substanzen, die unter 100° C sieden, werden in eine dünnwandige Ampulle eingeschmolzen. Diese wird in einem mit wäßrig-alkoholischer Lauge (wie unter 1) und Katalysator

[1] Ž. anal. Chim. 6, 223 (1951) [Russisch].

beschickten und gut verschlossenen Kolben durch kräftiges Schütteln zertrümmert. Man läßt den Kolben unter gelegentlichem Umschütteln 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und führt dann die Bestimmung (wie unter 1) zu Ende.

Antoni.

H. W. Safford und G. L. Stragand[1] beschreiben eine vereinfachte gravimetrische Methode zur *Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen*. Eine Probe von etwa 3 mg wird in einem Platinschiffchen eingewogen und in ein Verbrennungsrohr gebracht. Während man mit einem Brenner erhitzt, wird ein Sauerstoffstrom über die Substanz geleitet. Die Verbrennungsgase streichen über 3 Platinkontakte, die in einem elektrischen Ofen auf 650—700° erhitzt werden. In dem Verbrennungsrohr befindet sich ferner ein Stück gewogener Silbergaze, das durch einen zweiten elektrischen Ofen auf 400—425° gehalten wird. Ist kein Schwefel zugegen, so gibt die Gewichtsdifferenz der Silbergaze vor und nach der Verbrennung direkt die Menge vorhandenen Halogens. Bei Gegenwart von Schwefel muß vor der zweiten Wägung das Silbersulfat mit Wasser von der Silberrolle gelöst werden. Proben von 10—97% Halogen wurden erfolgreich bestimmt mit einem Fehler von unter 1%.

Für eine gleichzeitige Bestimmung von Schwefel ist es notwendig, eine zweite Analyse durchzuführen, bei der die Temperatur der Silbergaze auf 450—550° gehalten wird, da Schwefeltrioxyd bei 425° noch nicht vollständig absorbiert wird, für Halogen aber bei 450° bereits zu niedrige Werte erhalten werden. Man kann auch eine Analyse mit 2 Silberrollen durchführen, von denen die erste auf 425° gehalten wird, wobei das gesamte Halogen und ein Teil des Schwefeltrioxydes gebunden werden; die zweite Silberrolle wird auf etwa 500° erhitzt, um den Rest des Schwefels zu binden. U. Feldmann.

Zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jod bzw. Brom in organischen Verbindungen arbeiteten L. M. White und G. E. Secor[2] sowie L. M. White und M. D. Kilpatrick[3] Methoden aus, die sich des Aufschlusses nach dem Prinzip von Carius bedienen.

1. *Jodbestimmung*: 5—10 mg Substanz mit nicht mehr als 4 mg Jod werden in ein Carius-Röhrchen aus Borsilicatglas (1.3 cm äußerer Durchmesser und etwa 18 cm Länge) eingewogen und nach dem Versetzen mit 0,3 ml Aufschlußlösung (20 g Hg[II]-nitrat in 100 ml HNO_3, [D.1,42] gelöst) wie üblich eingeschmolzen und 3 Std lang im Carius-Ofen auf 300° C erhitzt. Man beläßt im Ofen bis zur Auskühlung auf Raumtemperatur. Nach dem Öffnen spült man den Röhrcheninhalt mit etwa 20 ml Wasser in einen 125 ml-Jodkolben, in dem sich 3 ml einer Lösung von 10 g Na_2SO_3 und 5 g reiner Sulfaminsäure in 300 ml kalter Natronlauge (15 g/100 ml) zur Zerstörung von Nitrit sowie 5 ml einer 20%igen wäßrigen Na-Acetat-Trihydrat-Lösung befinden. Man fügt 5 ml einer 10%igen Lösung von Na-Acetat in Eisessig zu, vermischt, versetzt mit etwa 0,12 ml jodfreiem Brom, bis die Lösung klar und nach dem Schütteln stark gelbbraun gefärbt ist. Zur Vervollständigung der Oxydation läßt man 2 min stehen, gibt dann etwa 0,25 ml 90%ige Ameisensäure hinzu, verschließt den Jodkolben und schüttelt, bis kein Druck mehr entsteht. Sollte die Lösung noch nicht völlig farblos geworden sein, so fügt man noch einige weitere Tropfen Ameisensäure zu. Man wäscht den Kolbenhals und entfernt mit einem über die Flüssigkeitsoberfläche streichenden Luftstrom alle Bromdämpfe aus dem Kolben. Dann setzt man

[1] Analytic. Chemistry **23**, 520 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1047 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1049 (1950).

0,5 g KJ (jodatfrei) und 4,5 ml verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 9 Vol.-Teile destilliertes Wasser) zu und titriert das freigewordene Jod nach 5 min langem Stehen mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator. Eine Leertitration wird ebenfalls vorgenommen, bei der aber gewöhnlich nur 0,02 ml 0,01 n Thiosulfatlösung verbraucht werden. 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,2115 mg Jod.

Abb. 1. Zuschmelzform des CARIUS-Röhrchens zur jodometrischen Mikrobestimmung von Brom nach L. M. White u. Mitarb.

2. *Brombestimmung:* 5—8 mg Substanz mit nicht mehr als 4 mg Brom wägt man im CARIUS-Röhrchen ein und fügt 10 mg NaCl und 0,3 ml HNO_3 (D. 1,42) zu, worauf das Röhrchen gemäß *A* (Abb. 1) zugeschmolzen wird. Man erhitzt 3 Std lang auf 300°, kühlt im Ofen auf Raumtemperatur ab, erhitzt vorsichtig die Spitze des Aufschlußröhrchens zur Verdrängung der kondensierten Säure, kühlt die unteren 3—5 cm des Röhrchens im Trockeneis-Alkohol-Bad ab, um das Brom auszufrieren und taucht dann das ganze Röhrchen in dieses Bad einige Minuten lang ein. Dann öffnet man bei *A*, was infolge der Abkühlung ohne Gefahr geschehen kann und setzt sofort mit einer Injektionsspritze 4,2 ml NaOH-Lösung (5 g/100 ml) zu und vermischt gründlich. Bei *B* schneidet man den Teil bis *A* ab, gibt ihn in einen 125 ml-Jodkolben, der 5 ml einer 5,25%igen Na-Hypochloritlösung zur Oxydation des Bromids zu Bromat enthält und überträgt den Röhrcheninhalt mit 25—30 ml destilliertem Wasser in den Kolben. Dann setzt man 5 ml Phosphatpufferlösung (20 g Na-dihydrogenphosphat in 80 g Wasser) hinzu und verfährt weiter nach J. F. ALICINO, A. CRICKENBERGER und B. REYNOLDS[1]. Die für Jod und Brom erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen überein. H. FREYTAG.

Die Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen läßt sich nach G. KAINZ[2] im Anschluß an den Kaliumaufschluß[3] jodometrisch in 30—35 min, bei stickstofffreiem Material sogar in 20—30 min mit ± 0,1% Genauigkeit durchführen. Nach der Reduktion zu Jodid wird das Jod mit größerem Bromüberschuß zu Jodat oxydiert. Das Brom verhindert gleichzeitig den Verbrauch von Jod durch die bei der Zersetzung entstehenden ungesättigten, wasserfreien Crackanteile. Beim Aufschluß gebildetes Cyanid muß, ähnlich wie bei der Methode von K. BÜRGER[3], entfernt werden, da bei der Oxydation JCN und BrCN entstehen, die beide aus KJ Jod freimachen. Den Kaliumaufschluß führt man mit 3—4 mg Substanz in dem von W. ZIMMERMANN[4] angegebenen Aufschlußröhrchen aus. Verbindungen, die sich unter Verpuffen zersetzen, mischt man mit einer Spatelspitze Na_2CO_3 oder Seesand. — Das geöffnete Aufschlußröhrchen stellt man in ein 14 mm weites, 12 cm langes Rohr mit Planboden und läßt zur Zersetzung des Kaliums 1 ml Äthanol zutropfen und weiter 1 ml Äthanol-Wasser (1 : 1) zufließen. Nun füllt man soviel kochendes Wasser ein, bis das Aufschlußröhrchen bedeckt ist, und saugt nach 2 min mit einem Heber durch ein Filterröhrchen mit grobporiger Sinterplatte (nach PREGL) oder mit einer auf Quarzwolle liegenden Seesandschicht hindurch

[1] Vgl. diese Z. **131**, 293 (1950).

[2] Mikrochemie (Wien) **35**, 466 (1950).

[3] Vgl. K. BÜRGER: Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944).

[4] ZIMMERMANN, W.: Mikrochemie **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951). — PREGL, F.: Quantitative organische Mikroanalyse. 5. Aufl., neubearbeitet von H. ROTH, Springer-Verlag Wien, 1947, S. 156.

in eine Absaugeprouvette, die einen Ausflußhahn und eine Maßeinteilung besitzt[1]. Man spült alles mit kochendem Wasser, das mit 1 Tropfen Phenolphthalein/200 ml versetzt ist, nach, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gerötet wird (etwa 25 ml). — Das Filtrat wird mit 10%iger Essigsäure neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml angesäuert. Ist CN' abwesend, läßt man sofort in die Brom-Eisessiglösung, die aus 3 ml 10%iger Lösung von Natriumacetat in Eisessig und 10—15 Mikrotropfen Brom (etwa 120—180 mg) besteht, unter Umschwenken ab. Bei stickstoffhaltiger Substanz kocht man die wie oben angesäuerte Lösung 1—2 min und saugt durch ein Absaugrohrchen, das mittels 3 Glashäkchen in den Kolbenhals eingesetzt ist, Luft hindurch. In diesem Fall kann das Oxydationsgemisch in einem Guß zur Jodidlösung gegeben werden. Nach Zusatz von 2 ml 50%iger wäßriger Natriumacetatlösung eliminiert man das Brom in üblicher Weise mit Ameisensäure, gibt 2 ml 10%ige KJ-Lösung und 5 ml 2 n H_2SO_4 hinzu und titriert das Jod mit 0,02 oder 0,01 n Thiosulfatlösung. — Je nach der verwendeten Anzahl von Bromtropfen muß ein Blindwert in Rechnung gestellt werden. — An Stelle von Brom kann eine Lösung von Chlor in Eisessig-Natriumacetat als Oxydans gebraucht werden. Die Arbeitsweise ist die gleiche. Man setzt jedoch 3 ml 50%ige Natriumacetatlösung und 3—4 Tropfen konz. Ameisensäure und unter Umschwenken tropfenweise eine gesättigte KBr-Lösung zu. Ein Blindwert entfällt hier. H. Mesech.

Bei der Mikrobestimmung von Fluor in organischen Substanzen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und darauffolgender acidimetrischer Titration gibt nach Versuchen von H. S. Clark[2] der Borgehalt des Glases Anlaß zu Minderwerten. Bei der Verbrennung soll sich das Fluor als SiF_4 verflüchtigen, das in Wasser aufgefangen und in der Lösung mit Lauge titriert wird. Für 1 g-Atom Fluor soll 1 Mol Lauge verbraucht werden. Ist aber Bor zugegen, so bildet sich neben SiF_4 auch BF_3, das mit Wasser in HBF_3OH übergeht und bei der Titration keine Lauge verbraucht. Die Größe des Fehlers kann bestimmt werden, indem man der Lösung Mannit zugibt und weiter titriert. Nach der Gleichung: $HBF_3OH + NaOH = NaBF_3OH + H_2O$ wird jetzt für 3 g-Atome Fluor 1 Mol Lauge verbraucht. *Ausführung*: Ein Mikroverbrennungsrohr aus Quarz wird in seiner zweiten Hälfte mit Platinstern oder Platinnetzen (mit HNO_3 angeätzt) und dahinter mit Silberrollchen oder -netzen beschickt. Auch am Rohreingang befindet sich Silber. Die Platinschicht wird auf 900°, die folgende Silberschicht auf 350° erhitzt. Die Verbrennungsgase werden durch ein mit Wasser beschicktes U-förmiges Absorptionsgefaß nach Grote (mit unten angebrachtem Hahn) geleitet. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms wird so eingestellt, daß etwa 60—70 ml O_2/min durch den Apparat gehen. Man leitet die Verbrennung wie bei der Elementaranalyse. Nach der Verbrennung überträgt man die Absorptionsflüssigkeit in einen 100 ml-Becher, erhitzt, um CO_2 zu vertreiben und titriert dann *sofort* mit carbonat- und boratfreier 0,01 n Lauge zum Phenolphthalein-Endpunkt. Hierauf gibt man 0,5 g Mannit zu und setzt die Titration zu demselben Endpunkt fort. Zur Berechnung addiert man zum ersten Laugeverbrauch den mit 3 multiplizierten Laugeverbrauch nach Mannitzusatz. — Andere Halogene und Schwefel stören nicht, weil sie durch Silber zurückgehalten werden. Dagegen stören Stickstoff und Phosphor (durch Bildung flüchtiger Säuren) und Metalle (die Fluor zurückhalten). A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung kleiner Osmiummengen in organischen Verbindungen oxydieren F. P. Dwyer und N. A. Gibson[3] die Substanz nicht wie üblich auf nassem Wege, sondern führen sie durch Schmelzen mit Natriumperoxyd in Natrium-

[1] Ballczo, H.: Mikrochemie **26**, 250 (1939).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 659 (1951).
[3] Analyst (Lond.) **76**, 104 (1951).

osmat(VI) über, verwandeln dieses mit Bromwasserstoffsäure in die Osmium(IV)-verbindung H_2OsBr_6 und messen die Stärke der Färbung, die diese Verbindung mit Thioharnstoff entwickelt.

Eine etwa 4 mg Os enthaltende Substanzprobe wird in einem Quarztiegel mit der 40fachen Menge Natriumperoxyd gründlich vermischt, mit Soda überschichtet (2—3 mm), mit aufgesetztem Deckel einige Minuten vorsichtig erhitzt und zuletzt klar geschmolzen. Nach dem Erkalten kocht man den Tiegel in einem Weithalskolben mit 20 ml Wasser am Rückflußkühler aus, bis die Schmelze sich gelöst hat, gibt nach dem Abkühlen 20 ml 50%ige Bromwasserstoffsäure durch den Kühler hinzu, zentrifugiert aus dem Tiegel stammende Kieselsäure ab und überführt unter Nachspülen und Auffüllen mit n Salzsäure in einen 100 ml-Meßkolben. Hieraus pipettiert man 10 ml in ein kleines mit Rückflußkühler versehenes Kölbchen, fügt 1 ml 10%ige Thioharnstofflösung in Wasser und 1 ml 10%ige Zinn(II)-chloridlösung in 2,5 n Salzsäure hinzu und erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad zur Entwicklung der Farbe. Nach dem Abkühlen verdünnt man in einem Meßkolben auf 25 ml und mißt in einem photoelektrischen Gerät die Absorption unter Verwendung eines blaugrünen Filters. Den Os-Wert entnimmt man einer mit Standard-Os-Lösungen hergestellten Eichkurve. Die rel. Fehlergrenze beträgt ± 1%, die Reproduzierbarkeit beim Colorimetrieren allein 0,3%.

F. Neumann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Atmosphärische Luft. *Zur kontinuierlichen Ablesung des Sauerstoffgehaltes der Luft* verwenden E. Malm und O. Vuorelainen[1] einen Apparat, dessen Funktionieren auf der Tatsache beruht, daß Sauerstoff sehr stark paramagnetisch ist und eine rund 100mal größere Suszeptibilität hat als die anderen normalerweise in der Luft enthaltenen Gase. Ein dünnwandiges Glaskügelchen ist mit Stickstoff gefüllt und befindet sich im inhomogenen Feld eines Magneten. Wenn die umgebende Luft Sauerstoff enthält, wird, da ihre Suszeptibilität größer als die von Stickstoff ist, das Gasbläschen in Richtung schwächer werdender Feldstärke getrieben. Man fertigt nun einen aus zwei solchen Kügelchen bestehenden Körper an und hängt ihn mit einem Spiegel versehen in das inhomogene Feld eines besonders gestalteten Topfmagneten. Wenn der Raum zwischen den Polschuhen mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch ausgefüllt ist, dann erfährt der aus den beiden Kügelchen bestehende Körper eine Drehung, die man mittels des an ihm befestigten Spiegelchens und mit Hilfe eines Lichtzeigers mißt. Durch geeignete Formgebung der Polschuhe des Magneten kann man erreichen, daß die Eichkurve nahezu linear ist. Der Probekörper und die Polschuhe befinden sich in einer Kammer aus porösem Material. Das Gas, dessen Sauerstoffgehalt bestimmt werden soll, strömt außen vorbei und diffundiert in die Kammer hinein.

Die Meßgenauigkeit beträgt bei dem beschriebenen Apparat im Bereich von 0 bis 55% Sauerstoffgehalt etwa 0,5% und bei höheren Gehalten etwa 3%. Von 55% aufwärts ist die Eichkurve nicht mehr linear. Die Ansprechzeit beträgt 20 min.

R. Lang.

Für die Bestimmung des Schwefeldioxyds in der Atmosphäre wurde von M. Katz[2] ein kontinuierlich und automatisch arbeitendes Gerät entwickelt. Es zeichnet mit Hilfe zweier lichtelektrischer Zellen und eines Registrierpotentio-

[1] Scand. J. clin. a. laborat. Invest. **2**, 139 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1040 (1950).

meters die Zunahme der Lichtdurchlässigkeit von Jodstärke-Lösungen während der Belüftung auf. Bei Abwesenheit von H_2S ist die Methode für SO_2 spezifisch. Der erfaßbare Konzentrationsbereich beträgt 0,01—1,0 Teile/1 Million, kann aber leicht vergrößert werden.

In 1 l der *Reagenslösung* sind enthalten: 1 g lösliche Stärke, 2 ml 0,01 n H_2SO_4, 8 ml 0,01 n Jodlösung, 2 g KJ. Bei Verwendung reinster Stärke und reinster Gefäße sowie bei geeigneter Lagerung war die Lösung etwa 1 Woche haltbar. — *Colorimeteranordnung:* Das Licht einer zentral in einem Holzblock liegenden, mit konstanter Spannung betriebenen 20 Wattlampe fällt durch je 1 Absorptionsgefäß auf je eine „Weston-Photronic-Zelle" (Mod. 594). Der von den Photozellen erzeugte Strom durchläuft einen 500 Ohm-Widerstand, an dessen Klemmen der Spannungsabfall von dem Registrierpotentiometer gemessen wird[1]. Das Potentiometer wird mit einer Serie von Jodstärkelösungen, deren Normalität zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ variiert, geeicht. Die lichtelektrischen Zellen müssen mindestens einmal im Monat, besonders auf Ermüdungserscheinungen hin, überprüft werden. Die ganze Apparatur, die zum Schutz gegen starke Temperaturschwankungen durch ein Gehäuse gut isoliert war, konnte notfalls elektrisch auf konstante Temperatur aufgeheizt werden. — *Meßmethoden:* Durch ein Thomas-Analysengerät[1] werden 100 ml der Absorptionslösung in 2 parallel angeordnete zylindrische Gaseinleitungsgefäße gegeben. Die zu analysierende Luft wird mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit abwechselnd je 2 min lang durch jedes Gefäß gesaugt. In der Zwischenzeit wird die Lichtdurchlässigkeit der gerade ruhenden Absorptionslösung durch ein Registrierpotentiometer mit einem Skalenbereich von 0—50 mV aufgezeichnet. Die Umschaltung des Luftstromes wird mittels eines Welldaumens reguliert, der 2 Ventile (poppet valves) betätigt. Nach insgesamt 32 min werden die Reagenslösungen nacheinander abgelassen und aus einer 20 l-Vorratsflasche ersetzt. Der Bereich der erfaßbaren SO_2-Konzentration kann durch Änderung des angesaugten Luftvolumens und der Reagenskonzentration erweitert werden.

Für den Fall, daß neben SO_2 gleichzeitig die Gesamtsumme von SO_2, SO_3 und Sulfat bestimmt werden soll, wird vom Autor eine weitere Apparatur angegeben: Die Luft wird durch 2 parallel zueinander angeordnete Absorptionsgefäße aus Borosilicatglas gesaugt, die mit je 1 Glasfritte mittlerer Porosität ausgerüstet sind und denen je 1 geeichtes Differentialmanometer vorgeschaltet ist. Die einander entsprechenden Teile der beiden Aggregathälften besitzen möglichst gleiche Dimensionen. Durch Hähne werden die Strömungsgeschwindigkeiten beider Hälften genau auf je 5,0 l/min abgestimmt. Temperatur und Druck sind ohne wesentlichen Einfluß. Das eine Absorptionsgefäß wird mit 25 ml der oben beschriebenen Jodlösung, das andere mit 25 ml $6 \cdot 10^{-5}$ n H_2SO_4, die 0,5 ml 30%iges H_2O_2 enthält, gefüllt. Die Gefäße werden 5 min belüftet, entleert und neu beschickt. Die schwefelsauren Lösungen werden konduktometrisch[2], die Jodlösungen entweder maßanalytisch mit 0,001 n Thiosulfatlösung oder spektralphotometrisch analysiert. Blindproben führt man nach Vorschaltung von Kalk-Soda-Türmen vor die Strömungsmesser aus. H. Mesech.

Zur Bestimmung kleiner Mengen freier Schwefelsäure in der Luft geben P. P. Mader, W. J. Hamming und A. Bellin[3] ein Verfahren an, mit dem es möglich ist, 0 bis

[1] Vgl. M. D. Thomas: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 253 (1932); vgl. diese Z. 96, 36 (1934).

[2] Thomas, M. D., J. O. Ivie und T. C. Fitt: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 383 (1946).

[3] Analytic. Chemistry 22, 1181 (1950).

0,04 Millionstel Volumenanteile der Säure innerhalb 1 Std. zu bestimmen, während nach bisherigen Verfahren dazu bedeutend längere Zeiten erforderlich sind. Man saugt die auf Schwefelsäure zu prüfende Luft mit einem gläsernen Rohrstutzen an, der aus zwei etwa 1,5 cm weiten Hälften besteht, die mit plangeschliffenen Endwulsten aneinandergesetzt und mit ringförmigen Klammern durch Schrauben luftdicht verbunden sind. Zwischen ihnen werden ein oder mehrere Filterscheibchen von 2,5 cm Durchmesser (WHATMANfilter Nr. 4) eingespannt. Von den Scheibchen stanzt man einen größeren Vorrat aus Filterpapierbogen aus, laugt sie 5mal je 12 Std lang mit jedesmal 500 ml destilliertem Wasser aus und trocknet bei 100°. Man prüft dann 2 Scheibchen nach Zerfasern zu Papierbrei auf ihren pH-Wert in kohlensäurefreiem Wasser, wobei sich kein größerer Unterschied als 0,1 p_H-Einheiten gegenüber dem Wasser ergeben darf. Bei Durchführung der Untersuchung saugt man die Luft 1 Std lang mit einer Geschwindigkeit von 1,4—1,7 m^3/Std durch eine Doppelscheibe hindurch und liest das Volumen an einer Gasuhr zusammen mit Temperatur genau ab. Man behandelt sodann die Scheibchen in 20 ml Wasser wie zuvor, mißt den p_H-Wert und titriert mit 0,002 n Natronlauge, wobei man den Endpunkt auf den p_H-Wert der unbenutzten Scheibchen einstellt, und rechnet auf Schwefelsäure um. In der Luft vorhandene Gase, wie SO_2, HCl, Stickoxyde, NH_3 gehen durch die Filter, ohne deren p_H-Wert zu ändern. Sie stören also die H_2SO_4-Bestimmung nicht. H. ZELLNER.

Für die Trennung von Mikromengen an Blei, Kupfer und Zinn im Staub oder in der Luft verwendet F. D. ŠICHVARGER[1] die Elektrolyse mit anschließender colorimetrischer oder nephelometrischer Bestimmung der Elemente. Die Elektrolyse von Blei und Kupfer wird gleichzeitig in einem rotierenden Gefäß bei 500—700 Umdrehungen/min aus 2%iger salpetersaurer Lösung unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Stromdichte an der Anode 2,0 bis 5,0 mA/cm^2, an der Kathode 1,0—3,0 mA/cm^2. Die Stromstärke beträgt 20 bis 50 mA, die Spannung 2,2—2,6 V. Die Elektroden sind spiralförmig und die Anoden- und Kathodenflächen betragen 52 und 26 cm^2. Elektrolysiert wird zunächst 10—20 min bei 50—60° und danach 20 min ohne Erwärmen. Nach dem Abspülen der Elektroden mit Wasser wird die Anode mit PbO_2 in einem kleinen Gefäß mit einem Gemisch von 4 Tropfen 1%iger Oxalsäure, 4 Tropfen HNO_3 (1,2) und 2 ml Wasser 1—2 min auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird in ein Colorimetrierglas gebracht, die Elektrode mit 2 ml Wasser gewaschen. Zu der durch Elektrolyse von Standardlösungen mit 0,01 bis 0,1 mg Pb und 0,001—0,1 g Cu erhaltenen Vergleichslösung und der Analysenlösung werden 1 ml 30%ige Natriumacetatlösung, 5 Tropfen 1%ige Gelatinelösung und dann gleichzeitig 2 ml Schwefelwasserstoffwasser zugegeben. Die gebildete Färbung von PbS wird auf einem weißen Hintergrund verglichen. Die Bestimmung von Tausendstel mg Blei erfolgt durch Colorimetrierung mit Orthotoluidinlösung, welche durch Lösen von 0,1 g Orthotoluidin in 10 ml HCl (1,19) und 90 ml Wasser hergestellt wird. Die Anode mit PbO_2 wird in 1 ml Reagenslösung getaucht, danach mit 3 ml destilliertem Wasser gewaschen, die Lösung in ein Colorimetriergefäß übergeführt, mit 2 ml Wasser verdünnt und die Farbintensität mit aus $KMnO_4$ hergestellten Standardlösungen verglichen. — Die Kathode mit Kupfer wird mit einem Gemisch von 4 Tropfen HNO_3 (1,2), 1—2 Tropfen 5%iger Schwefelsäure und 1 ml Wasser 1–2 min erwärmt und danach die Elektrode mit 1 ml Wasser gewaschen. Die Standardlösungen werden aus $CuSO_4$ hergestellt. Nach Zugabe von 2 ml 0,1%iger Ammoniumcarbamatlösung wird die gelbe Färbung von Kupferdithiocarbamat-$[(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot S]_2Cu$ mit Standardlösungen verglichen. — Die Elektrolyse von Zink auf einer Kupferkathode gibt zu ungenaue Ergebnisse, da bei der Auflösung

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1165 (1949) [Russisch].

von Zink auch gewisse Mengen von Kupfer in die Lösung gehen. Daher wird die Elektrolyse von Zink mit einer Quecksilberkathode durchgeführt, sie erfolgt aus einer 5%igen H_2SO_4-Lösung bei einer Stromstärke von 100—250 mA und einer Spannung von 5—10 V. Die Elektrolyse dauert bei Abscheidung von 0,01—0,1 mg Zn 5—15 min, von 0,1—0,5 mg 15—30 min, von 0,5—1,0 mg 30—45 min. Nach beendeter Elektrolyse wird das Amalgam in ein Colorimetriergefäß gebracht, diese durch zweimaliges Waschen mit je 1 ml 8 n H_2SO_4 gelöst und mit Kaliumferrocyanid nephelometrisch bestimmt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pb, Cu und Zn werden Pb und Cu zuerst getrennt, der Elektrolyt wird eingedampft, der Rückstand gelöst und Zn auf der Quecksilberkathode gefällt. Eisen stört die Bestimmung nicht.

Für die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen und Dämpfen organischer Lösungsmittel in der Luft beschreibt V. É. Vasserberg[1] eine Vorrichtung, die auf der Verbrennung von organischen Verbindungen und anschließender Neutralisation einer bestimmten Menge 0,005 n Natronlauge durch das gebildete CO_2 beruht. Die kohlensäurefreie Luft wird aus dem Titrationsgefäß in ein mit einem Vacuummeter versehenes und vorher evakuiertes Gefäß von bekanntem Inhalt geleitet. Beim Neutralisationsendpunkt wird der Druck im Gefäß abgelesen. Je höher die Konzentration der organischen Substanzen in dem zu untersuchenden Gas, und folglich, je höher die CO_2-Konzentration in den Verbrennungsprodukten ist, um so weniger Gas muß für die Neutralisation der Lauge durchgeleitet werden und um so geringer ist die Druckänderung in dem evakuierten Gefäß. Bei entsprechender Kalibrierung der Apparatur kann durch die Vacuummeteranzeige der Gehalt an organischen Substanzen in dem untersuchten Gas in Volum-% ermittelt werden. Diese Abhängigkeit ist hyperbolisch. Die Genauigkeit der Bestimmung ist um so größer, je kleiner die zu messende Konzentration. Zum Beispiel können 0,01—4,0% Methan mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Die Vorrichtung ist auch für eine direkte Bestimmung von CO_2 in der Luft und in anderen Gasen geeignet. A. Trofimow.

Die Bestimmung von Acetylen in Luft nimmt B. J. Purser[2] vor durch Absorption in tiefgekühltem Aceton, Reaktion mit ammoniakalischem Kupferchlorid und colorimetrischer Messung der Rotfärbung. Zur Probenahme packt man 3 mit 20, 10 und 10 ml Aceton gefüllte Absorptionsflaschen in Trockeneis in einen Tragekasten und saugt die zu prüfende Luft mit einer Höchstgeschwindigkeit von 2 l/min 15 min lang durch. In Trockeneis eingebettet können die Probeflaschen einige Stunden ohne Acetylenverlust aufbewahrt werden.

Man pipettiert eine bestimmte Menge der Acetonlösung in einen Meßzylinder, füllt mit Aceton auf 20 ml auf, vermischt mit 20 ml Wasser und fügt 2 ml Reagens zu. Man wartet 5, höchstens 10 min zur Entwicklung der Farbe; bei längerer Dauer muß eine größere Probe genommen werden. Man liest im Colorimeter unter Verwendung eines dunkelblauen Filters gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit ab und bezieht auf Standardkurven. Die Empfindlichkeit beträgt 1 Volumteil in 1,5 Million Volumteilen Luft bei ± 5% Genauigkeit.

Herstellung der Reagenslösung: Man bereitet eine Auflösung von 0,8 g Kupfer(I)-chlorid in 20 ml Wasser und 9 ml konz. Ammoniak (D 0,880), fügt eine Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ml warmem Wasser zu und nach Entfärbung 20 ml einer 1 Tag alten 1%igen Gummiguttlösung (die klarere Lösungen gibt als Stärke). Man füllt auf 100 ml auf. Zum Haltbarmachen gibt man etwas blanken Kupferdraht zu und überschichtet mit 3 ml Leichtpetrolöl. H. Zellner.

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1162 (1949) [Russisch].

[2] Analyst (Lond.) **74**, 237 (1949).

Für die Bestimmung kleiner Mengen Triäthylenglykol in der Luft entwickelten S. Kaye und A. C. Adams[1] ein Verfahren, bei dem in Proben von etwa 30 l Luft Konzentrationen von 2 μg pro Liter schnell und einfach bestimmt werden können. Diese Menge entspricht der Konzentration, die zur Sterilisation der Luft angewendet wird. Die Luft wird durch konzentrierte Schwefelsäure gesaugt, die alles Triäthylenglykol absorbiert. Die Säurelösung wird auf dem Dampfbad 30 min lang erhitzt und auf 30° C abgekühlt. Dann wird frisch hergestellte α-Naphthollösung in Schwefelsäure zugefügt. Die Intensität der sich bildenden gelben Farbe ist der Glykolmenge proportional. Anwesenheit von Wasser beeinflußt die Entwicklung der Farbe. Es müssen also verschiedene Eichkurven für verschiedene Feuchtigkeitsgehalte hergestellt werden. Durch langsames Zufügen kalter konzentrierter Schwefelsäure zu 1,000 g Triäthylenglykol bis zu einem Volumen von 100 ml wird eine Stammlösung hergestellt. Durch Verdünnung dieser Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure werden Bezugslösungen hergestellt, die von 0,01 bis 0,40 mg/ml Glykol enthalten, und je 1 ml dieser Standardlösungen wird zu je 9 ml konzentrieter Schwefelsäure zugefügt, die in 25×200 mm messenden Röhren aus Borsilicatglas enthalten sind. Diese werden in einem Gestell 30 min lang in ein kochendes Wasserbad gesetzt und dann in ein Wasserbad von 30° C übergeführt. Nach 5 min haben sie die Temperatur des Bades angenommen. Inzwischen wird eine α-Naphthollösung hergestellt (0,100 g α-Naphthol vom Smp. 95—96° C auf 21,0 ml konzentrierte Schwefelsäure), von der je 1 ml den Proben zugegeben wird. Nach 15 min wird die Extinktion bei 410 mμ gemessen. Eine glykolfreie Probe wird wie die anderen Proben behandelt und als Vergleichslösung benutzt. Die zu untersuchende Luft wird mittels einer Luftpumpe durch ein 10 ml konzentrierte Schwefelsäure enthaltendes Absorptionsrohr gesaugt. Die Lösung wird wie oben angegeben weiterbehandelt. Reihenabsorptionen von Luft ziemlich gleichen Glykolgehaltes können nacheinander ausgeführt werden, während bei Untersuchungen von Luft verschiedener Konzentrationen an Glykol das Absorptionsrohr zwischen den einzelnen Untersuchungen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgespült werden muß. Die relative Feuchtigkeit muß vor jeder Probe psychrometrisch bestimmt werden. Große Mengen Tabakrauch in der Luft bzw. große Mengen Staub oder Spuren von Gummi, Seife, Kupfer und Eisen in den Gefäßen oder Reagenzien verursachen Fehler. Die Methode ist nicht für Triäthylenglykol spezifisch. Propylenglykol und Diäthylenglykol geben qualitativ ähnliche Ergebnisse. Bei sorgfältiger Anwendung der Methode ist sie auf $\pm$ 5% der Glykolkonzentration genau. K. H. Lichtenberger.

Die Bestimmung von Trichloräthylen in Luft führt F. H. Brain[2] so aus, daß es in Anisol aus einer Luftprobe absorbiert und mit Hilfe einer Modifikation der Fujiwara-Reaktion[3] colorimetriert wird. Das Verfahren eignet sich besonders zur Ermittlung des Trichloräthylen-Gehalts in ausgeatmeter Luft. Das Absorptionsgefäß wird beschrieben. — Einen aliquoten Teil der Anisollösung pipettiert man in ein Reagensglas, ergänzt die Menge mit reinem Anisol auf genau 5 ml und setzt 5 ml entwässertes, farbloses, destilliertes Pyridin sowie 3 ml 10 m Natronlauge zu. Man erhitzt sofort unter mechanischem Rühren 10 min im siedenden Wasserbad, so daß sich keine Schichten abscheiden. Starkes Sonnenlicht ist zu vermeiden, da die entstehende Färbung rasch ausbleicht. Am besten verwendet man Kunstlicht. Man entfernt vom Wasserbad, fügt genau 1 ml des Tetraäthylammoniumhydroxyd-Reagenses (10 m Natronlauge wird bezüglich der Tetra-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 661 (1950).

[2] Analyst (Lond.) **74**, 555 (1949).

[3] Fujiwara, K., Sitz.-Ber. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1914).

äthylammonium-Base 0,025 molar eingestellt) zu, setzt das Rühren genau 1 min fort und kühlt dann nachhaltig. Die Schichten trennen sich rasch. Die obere (Pyridin-) Schicht wird mittels Pipette unter Anwendung CO_2-freier Luft in die Colorimeter-Zelle gebracht, in die vorher 0,5 ml 10 n Natronlauge gegeben wurden und die mit einem Glasdeckel bedeckt wird, den man mit Vaselin aufkittet. Die Messung hat sofort zu erfolgen. Im gedämpften Licht ist die Färbung 20 min beständig, so daß eine Reihe von Ablesungen möglich ist. Zur Eichung bereitet man Vergleichslösungen von Trichloräthylen in Anisol. Bei Verwendung von nur 223 ml Luft wurden bei Konzentrationen von 0,17—5,76 mg/l 95 –105% Trichloräthylen gefunden. H. Freytag.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff in der Luft verwendet J. Sivadjian[1] die spezifische Reaktion der Bildung eines Farbstoffes der Auringruppe durch Erwärmen mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung in Gegenwart von Kupfer. Die gleiche Reaktion dient zum Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform[2]. — Man läßt eine genügende Menge Luft durch 5 ml 96%igen Alkohol, die sich in einem Reagensglas befinden, passieren, versetzt die Lösung mit 8 mg farblosem (evtl. mit Hydrosulfit entfärbtem und umkrystallisiertem) Brenzcatechin, 1 Messerspitze Kupferpulver sowie 10 Tropfen 20%iger Natronlauge und bringt 1 min zu leichtem Sieden. Dann kühlt man sofort unter der Wasserleitung ab, säuert unter Umschwenken mit konzentrierter Salzsäure an, bis Rotfärbung auftritt, und bringt das abgeschiedene Natriumchlorid mit Wasser in Lösung. Man läßt das Kupferpulver absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit in ein Colorimetergefäß und vergleicht deren Färbung mit der von Proben, die man auf die gleiche Art aus Alkohol mit bekannten Mengen von Tetrachlorkohlenstoff erhalten hat. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff in 10000 Teilen Alkohol. A. Eichler.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Diazoaminobenzol in der Luft verwendet Z. M. Pimenova[3] γ-Naphthylamin in essigsaurer Lösung, welches mit alkoholischer Diazoaminobenzollösung eine rotgefärbte Verbindung gibt. – Die mit staubförmigem Diazoaminobenzol verunreinigte Luft wird 10—20 min mit einer Geschwindigkeit von 10 l/min durch 0,5 g mit Alkohol gewaschene und getrocknete Watte geleitet. Die Watte wird danach 3mal mit je 3 ml Alkohol extrahiert. 2 ml Lösung werden in ein Colorimeterglöschen gebracht und mit 1 ml 0,1%iger γ-Naphthylaminlösung in 50%iger Essigsäure versetzt. Die Intensität der gebildeten Rosafärbung wird mit Standardlösungen verglichen. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,0005 mg Diazoaminobenzol in 2 ml Alkohol. A. Trofimow.

Zur Prüfung der Luft in Arbeitsräumen, in denen das giftige *Parathion*[4] hergestellt oder versandt wird, eignet sich nach R. C. Hirt und J. B. Giselard[5] die empfindliche absorptionsspektrometrische Untersuchung im Ultraviolett sowohl zum qualitativen wie zum quantitativen Nachweis. In einer durch 95%igen Äthylalkohol durchgesaugten Luftmenge tritt Parathion im UV-Spektrum als intensive breite Bande bei 2740 ÅE in Erscheinung. Die kleinste nachweisbare Menge beträgt 9 μg. Die Konzentration ergibt sich aus einer Eichkurve und dem Beerschen Gesetz; die Eichgerade ist für Absorptionszellen von 10 bzw. 50 mm Länge in einer Figur wiedergegeben. R. Poetzelberger.

[1] Bull. Soc. chim. France **1951**, 129.
[2] J. Pharm. Chim. **9**, 434 (1929).
[3] Ž. anal. Chim. **6**, H. 1, 59 (1950) [Russisch].
[4] Vgl. diese Z. **133**, 237 (1951).
[5] Analytic. Chemistry **23**, 185 (1951).

Über die Bestimmung von Fluor in monofluorierten organischen Verbindungen in der Luft und im Wasser stellten J. M. Salsbury, J. W. Cole, L. G. Overholser, A. R. Armstrong und J. H. Yoe[1] Untersuchungen an. Das maßanalytische und colorimetrische Bestimmungsverfahren mit Thoriumnitratlösung wurde so modifiziert, daß es zur Bestimmung der in Betracht kommenden kleinen Fluormengen angewendet werden kann. Dann wurden Methoden zur Überführung der organischen Fluorverbindungen in Fluor-Ion ausgearbeitet. Dazu werden die Fluorverbindungen mit Lösungen von metallischem Natrium in wasserfreien höheren Alkoholen (mit 6—8 C-Atomen) am Rückflußkühler erhitzt. Das entstandene Fluor-Ion wird als Natriumfluorid mit Wasser ausgezogen. Die Alkohole dienen auch zur Absorption kleiner Mengen der organischen Fluorverbindungen aus Gasen. In Wasser gelöste Fluorverbindungen können durch Erhitzen mit einer Mischung von Kaliummetaperjodat, Silberperchlorat und Perchlorsäure in Fluor-Ion übergeführt werden. Die Versuche beziehen sich auf Natriummonofluoracetat, Methylmonofluoracetat, 2-Fluoräthanol und Diisopropylmonofluorophosphat.

Maßanalytische Bestimmung des Fluor-Ions. Man verwendet eine etwa 0,005 n $Th(NO_3)_4$-Lösung, deren Wirkungswert gegen Standard-Fluoridlösungen gestellt wird. Da keine genau lineare Abhängigkeit zwischen der Menge der Fluor-Ionen und dem Volumen der $Th(NO_3)_4$-Lösung besteht, muß man eine Eichkurve aufnehmen. Man fügt 3 Tropfen Natriumalizarinsulfonat-Indicator (0,5 g in 100 ml Wasser) zu 0—10 ml NaF-Lösung (0,10 mg F/ml), ergänzt mit Wasser auf 10 ml, setzt noch 30 ml 60%igen Äthylalkohol, 1 Tropfen 1,2 n Salzsäure und 4 ml Pufferlösung (22,7 g Chloressigsäure und 4,8 g NaOH im Liter) zu und titriert mit 0,005 n $Th(NO_3)_4$-Lösung [0,69 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ im Liter] bis zur ersten bleibenden Rotfärbung. Die Indicatorkorrektur, die etwa 0,6 ml 0,005 n $Th(NO_3)_4$-Lösung beträgt, muß jeden Tag mit 10 ml Wasser ohne Fluoridzusatz neu bestimmt werden. — Zur Bestimmung des Fluorgehaltes einer unbekannten Probe versetzt man 10 ml der Probe mit 30 ml 60%igem Alkohol und 3 Tropfen Indicatorlösung und fügt tropfenweise 1,2 n Salzsäure zu, bis der Indicator in Gelbgrün umschlägt. Dann versetzt man mit der Pufferlösung und verfährt weiter wie angegeben.

Colorimetrische Bestimmung des Fluor-Ions. Zur Herstellung des Thoriumnitratreagenses löst man 0,24 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ und 61,8 g Na_2SO_4 in Wasser, fügt 39 ml Ameisensäure (D 1,2) und 17,4 g NaOH zu und verdünnt auf 500 ml. Die Lösung ist 0,00087 m in bezug auf Thoriumnitrat und 0,87 m in bezug auf Na_2SO_4. Na-formiat und Ameisensäure. Man versetzt die zu prüfende Lösung, die etwa 1 mg NaF enthalten soll, in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml Natriumalizarinsulfonatlösung (0,0744 g im Liter) und so viel 0,3 n Salpetersäure, daß die Indicatorfarbe in Gelb umschlägt. Dann verdünnt man auf etwa 90 ml, versetzt mit 5 ml $Th(NO_3)_4$-Reagens, füllt zur Marke auf und vergleicht die Farbe nach 30 min in Nessler-Zylindern mit Standard-NaF-Lösungen (0,010 mg F je ml), die man ebenso behandelt hat wie die Probe.

Zersetzen der organischen Fluorverbindungen. Man bringt 10—20 mg der Verbindungen in einen 50 ml-Kolben, fügt 0,2 g Natriummetall und 15 ml Hexylalkohol zu, erhitzt 15 min lang mäßig am Rückflußkühler, bringt die heiße Lösung in einen Scheidetrichter und extrahiert so rasch als möglich mit zwei 10 ml-Portionen Wasser. Die wäßrige Schicht wird in einem Maßkolben auf 50 ml verdünnt. Aliquote Teile davon dienen zur Fluorbestimmung.

Zur Bestimmung der organischen Fluorverbindungen in der Luft saugt man die Luft durch ein mit Hexyl- oder Octylalkohol gefülltes Absorptionsgefäß, das evtl. auf 0° oder —40° gekühlt wird. Die Lösungen werden dann wie angegeben weiter behandelt.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 603 (1951).

Bestimmung in wäßrigen Lösungen. Man füllt in einen 100 ml fassenden Kolben 0,2 g Kaliummetaperjodat, 2 g Silberperchlorat und 15 ml 70%ige Perchlorsäure, fügt 20 ml der zu untersuchenden Lösung zu, schüttelt bis alle unlöslichen Stoffe fein verteilt sind, erhitzt 15 min unter Rückfluß, fügt 0,2 g Glaswolle (F-frei) zu und destilliert bei 135—145°, indem man die Temperatur durch Zufließenlassen von Wasser aus einem Hahntrichter reguliert. Der Destillierapparat ist in der Arbeit abgebildet. Innerhalb etwa 40 min werden 100 ml Destillat gesammelt. Aliquote Teile davon mit nicht mehr als 0,1 mg Fluor werden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 1 Tropfen 0,2 n Perchlorsäure angesäuert, mit 0,5 ml Chloracetat-Puffer und 1 ml Solochrome Brillant Blue BS(Chromazurol S)-Indicator (0,02%ige wäßrige Lösung)[1] versetzt, zu 50 ml verdünnt und mit Thoriumnitratlösung gegen eine Vergleichslösung titriert, die 1 ml Indicator-Lösung, 1 Tropfen 0,2 n Perchlorsäure, 0,5 ml Pufferlösung, 0,10 ml $Th(NO_3)_4$-Lösung in 50 ml enthält. 0,10 ml Thoriumnitratlösung werden vom Titrationswert abgezogen. — Die in Trinkwasser gewöhnlich vorhandenen anorganischen Ionen beeinträchtigen die Bestimmung der organischen Fluorverbindungen nach dem beschriebenen Verfahren nicht wesentlich. A. Kurtenacker.

Über eine Methode zur Bestimmung von Benzol und Toluol in Lösungsmittelgemischen und in der Luft berichten R. Fabre, R. Truhaut und M. Péron[2]. Nach Nitrierung der Probe und Versetzen der entstandenen m-Dinitroderivate von Benzol und Toluol mit Butanon erhält man durch Zusatz von Alkalilauge blauviolette Kondensationsprodukte, die verschiedene Koeffizienten der Farbabsorption für Benzol und Toluol zeigen; sie werden im Pulfrich-Photometer bei 5700 Å gemessen. Zusatz von NaCl verhindert besonders die durch Toluol bewirkte Färbung sehr weitgehend, so daß Toluol die Bestimmung des Benzols dann wenig stört. Um Störungen durch andere Lösungsmittel, wie Alkohole, Ester usw., auszuschalten, zieht man das Nitrierungsgemisch noch vor der Kondensation mit Äther aus. — Man bringt in einen eisgekühlten 150 ml-Kolben 5 ml Säuremischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure (D 1,83) und rauchender Salpetersäure (D 1,50) und trägt mit in 0,01 ml geteilter Mikropipette genau 0,5 ml Lösungsmittelgemisch ein. Nach vollständiger, mindestens 1 Std dauernder Nitrierungsreaktion verdünnt man unter weiterer Kühlung die Probe mit 50 ml Wasser und macht mit etwa 15 ml 30%iger Natronlauge, 1—2 ml über den Neutralpunkt hinaus, alkalisch. Nach Überführung in einen 200 ml-Scheidetrichter und Nachspülen des Kolbens mit einigen Millilitern Äther schüttelt man die Flüssigkeit mit 30—40 ml Äther aus und dampft den vereinigten Auszug- und Spuläther vorsichtig unter Vermeidung von Spritzern in einer Pyrexschale ab. Den gelben öligen Rückstand versetzt man mit Butanon bis zu 50 ml und verdünnt 1 ml davon weiterhin im Meßkolben auf 50 ml mit Butanon. Je 10 ml dieser Lösung gießt man in zwei verschließbare Röhrchen und fügt zu dem einen 2 ml Reagens I (16 g NaOH und 12 g NaCl zu 100 ml gelöst), zu dem anderen 2 ml Reagens II (50 g KOH + 50 ml Wasser). Die in schwarzes Papier eingeschlagenen Röhrchen läßt man unter gelegentlichem Umrühren 1 Std stehen und mißt dann die Absorption der gefärbten Lösungen im Pulfrich in der 10 mm-Küvette mit Filter S 57 bei 5700 Å. Die Extinktionskoeffizienten K_1 und K_2 der zwei Röhrchen müssen nach den jeweiligen persönlichen Versuchsumständen gesondert berechnet werden aus $K_1 = rb + r't$; $K_2 = pb + p't$, worin b die Benzolmenge in μg, t die Toluolmenge in μg, r bzw. r' der Extinktionskoeffizient je μg in Reagens I für Benzol bzw. Toluol und p bzw. p' der Extinktionskoeffizient je μg in Reagens II für Benzol bzw. Toluol ist.

[1] Vgl. diese Z. **129**, 416 (1949); **133**, 287 (1951).

[2] Ann. pharmac. franç. **8**, 613 (1950).

(Die Autoren fanden: r 0,0190; r' 0,0008; p = 0,028; p' = 0,0162.) An Hand von zwei auf den Koeffizienten aufgebauten Diagrammkurven bestimmt man die einzelnen Werte; vom Benzolwert ist $^1/_{39}$ des Toluolwertes abzuziehen. Das Verfahren eignet sich auch für die Bestimmung von Benzol und Toluol in der Luft.
H. Zellner.

Zur quantitativen Bestimmung von Isobutylen in Gemischen mit normalem Butylen und Butadien verwenden M. N. Maruškin und A. P. Belen'kaja[1] Quecksilbersulfatlösungen. Die Methode beruht auf der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Butylene mit $HgSO_4$-Lösungen unter Bildung von Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften. Die Absorptionslösungen enthalten je nach dem Isobutylengehalt im Gas 16—33 g $HgSO_4$ in 1 l 20%iger H_2SO_4. Beim Durchleiten des zu untersuchenden Gasgemisches durch diese Lösungen fällt zuerst die gelbe Isobutylen-Hg-Komplexverbindung als feinkrystalliner, dichter Niederschlag aus. Die Verbindung besitzt das MG = 1592. Nach 1 Std beginnt die Abscheidung der n-Butylen-Hg-Verbindung in Form von weißen Blättchen. Die einzelnen Niederschläge werden nach 30—40 min getrennt, mit Wasser neutral gewaschen, bei 50—60° getrocknet und gewogen. Man kann die Bestimmung auch maßanalytisch durchführen. Dazu wird der gewaschene Niederschlag auf einem Glasfilter mit 10 ml heißer HNO_3 (D 1,42) behandelt, die erhaltene Lösung bis zur vollständigen Zersetzung des Isobutylenkomplexes und Oxydation ihres organischen Teiles nochmals erwärmt, dann mit Wasser auf 100—150 ml verdünnt und mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung in Gegenwart von 0,5 ml gesättigter Eisenalaunlösung titriert. 1 ml KCNS-Lösung entspricht 0,373 ml Isobutylen unter Normalbedingungen.
A. Trofimow.

Äthylen in Gasmischungen, die keine anderen ungesättigten Verbindungen enthalten, bestimmen S. A. Miller und F. H. Pearman[2] durch Anlagerung von Brom. Der Halogenüberschuß wird jodometrisch ermittelt. Genauigkeit = 0,02%. Die Gaspipette enthält eine 1 l große, durch 2 Hähne verschlossene Kugel. An den einen Hahn ist ein zweites, zylindrisches Gefäß von 100 ml und an dieses ein weiterer Hahn mit einem Trichter angesetzt. — Der größere Kolben wird durch den Trichter mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllt. Nach Schließen des Mittelhahnes dreht man den Apparat um, füllt das Gas wie üblich ein und dreht in die alte Lage zurück. Die Temperatur in der kleinen Pipette wird mit einem Thermometer gemessen, das man durch die 8 mm weite Trichterhahnbohrung einführt. Ferner liest man den Barometerstand ab. Die kleine Pipette wird mehrmals mit Wasser ausgespült. Dann gibt man mit einer geeigneten Pipette möglichst ohne Beschmutzung des Trichterhahnes für jedes Prozent Äthylen 15 ml Bromlösung (5 g KBr + 1 ml Brom/300 ml Eisessig; 50% Überschuß der berechneten Brommenge ist erforderlich) in den zylindrischen Teil der Gaspipette. Falls nötig, spült man mit höchstens 1 ml Wasser nach und schließt den Hahn. Nach Öffnung des mittleren Hahnes (9 mm Bohrung) schüttelt man kräftig 20 min lang und schließt den Hahn wieder. Durch den Trichter gibt man 20 ml 10%ige KJ-Lösung in das kleine Gefäß und wäscht mit 1 ml Wasser nach. Man schließt den Trichterhahn und läßt das Jodid in den großen Kolben laufen, schließt darauf den mittleren Hahn wieder, schüttelt kurze Zeit kräftig und läßt 5 min stehen. Die Lösung wird dann mit Wasser in einen Jodkolben gespült und mit Thiosulfat titriert. Ein Blindwert wird mit 25 ml Bromlösung bestimmt.

$$\% \text{ Äthylen} = \frac{0{,}1121}{V} \times (3b - a)\, F \times \frac{273 + T}{273} \times \frac{760}{P}\,.$$

[1] Ž. anal. Chim. **5**, 358 (1950) [Russisch].
[2] Analyst (Lond.) **75**, 492 (1950).

(V = Volumen des großen Kolbens in l; F = Faktor der Thiosulfatlsg.; a = bei der Titration verbrauchte Milliliter Thiosulfatlsg.; b = für die Blindwert-Titration verbrauchte Milliliter Thiosulfatlsg.) H. Mesech.

Wasser, Abwasser. M. I. Kulenok[1] untersuchte *photocolorimetrische Methoden zur Ammoniakbestimmung in Trink- und Abwasser*. Für eine ausreichend empfindliche und genaue Ammoniakbestimmung im Trinkwasser mit Nessler-Reagens muß die zu untersuchende Schicht eine Stärke von 12—15 cm besitzen, was mit den derzeitigen Photocolorimetern nicht zu erreichen ist. Bei Anwendung der Phenol-Hypochloritreaktion von Berthellot kann die Ammoniakbestimmung schon in einer 6 cm starken Schicht durchgeführt werden. Hierdurch erhöht sich die Bestimmungsgenauigkeit wesentlich. Der Ersatz von Phenol und Hypochlorit durch Thymol und Hypobromit ermöglicht die Extraktion der gefärbten Reaktionsprodukte mit organischen Lösungsmitteln. Hierbei ist jedoch die Empfindlichkeit der Ammoniakbestimmung nicht sehr groß. Man kann die Modifikation aber mit Erfolg bei der Analyse von industriellen Abwässern und anderen ammoniak- oder ammoniumsalzhaltigen Flüssigkeiten anwenden. — Zur *Bestimmung von Ammoniak im Wasser* werden benötigt: eine 4%ige wäßrige Phenollösung und eine Natriumhypochloritlösung, hergestellt durch Mischen von 1 Teil 2 n Natronlauge mit 2 Teilen gesättigtem Chlorwasser. 25 ml Probe werden mit je 5 ml Phenollösung und Hypochloritlösung 1—2 min in heißem Wasser erwärmt und die gefärbte Lösung wird mit Gelbfilter photometriert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Bei der *Ammoniakbestimmung in Abwässern u. dgl.* mit Thymol und Hypobromit werden folgende Lösungen verwendet: Thymollösung: Man löst 4 g Thymol in 10 ml Alkohol und verdünnt mit 2 n Natronlauge auf 100 ml. Die Natriumhypobromitlösung wird durch Mischen von 1 Teil 2 n Natronlauge mit 2 Teilen gesättigtem Bromwasser hergestellt. Die Genauigkeit der Bestimmung ist abhängig von der Menge der zugegebenen Reagenzien. Ein Überschuß an Hypobromit ruft eine Trübung oder Opalescenz der Lösung hervor. 100 ml Wasser werden mit 1 ml Thymollösung und 2 ml Hypobromitlösung 2 bis 3 min in heißem Wasser erwärmt. Die gefärbte Lösung wird mit 10 ml Dichloräthan ausgeschüttelt, die gefärbte Lösungsmittelschicht wird abgetrennt und ihre Farbintensität wird in 6 cm-Küvette mit Blaufilter gemessen. Der relative Versuchsfehler beträgt 0,5—3,1%. A. Trofimow.

Bei der Sauerstoffbestimmung in (Kondens-) Wasser mit Tolidin nach F. R. McCrumb und W. R. Kenny[2] werden in Gegenwart von Eisen(II)-Ion zu niedrige Werte gefunden, da im alkalischen Medium das Eisen durch den Sauerstoff oxydiert wird. K. Wickert[3] eliminiert diesen Fehler durch eine colorimetrische Bestimmung des Eisengehaltes mittels Kaliumthiocyanat und Addition der dem gefundenen Wert äquivalenten Sauerstoffmenge zu der mit Tolidin ermittelten. Es sind dabei drei Bestimmungen auszuführen: 1. Bestimmung des Sauerstoffs nach der Tolidinmethode wie üblich; gefunden seien A mg/l Sauerstoff. 2. Ausführung der gleichen Manipulation ohne Tolidinzusatz. Bestimmung des dreiwertigen Eisens mit Kaliumthiocyanat; gefunden seien B mg/l Eisen. 3. Ausführung der Tolidinmethode ohne Zusatz von Natronlauge und Tolidin. Bestimmung des dreiwertigen Eisens mit Kaliumthiocyanat; gefunden seien C mg/l Eisen. Dann ergibt sich als wahrer Sauerstoffgehalt des Wassers $A + (B - C) \cdot 0{,}143$ mg/l Sauerstoff. Da das bei der

[1] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätswesen) H. **10**, 45 (1950) [Russisch].

[2] J. Engl. Water Works Assoc. **42**, 410 (1928); vgl. diese Z. **109**, 369 (1937); J. Haslam u. G. Moses, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 344 (1938); vgl. diese Z. **118**, 190 (1939/40).

[3] Werkstoff und Korrosion **2**, 209 (1951); vgl. auch Jahrbuch vom Wasser 1951.

Wasserentnahme vorgesehene Glaswollefilter Luft einschließt, darf eine Probe des Filtrates für die Analyse erst entnommen werden, wenn das Filter längere Zeit vom Wasser durchlaufen worden ist. Am besten beläßt man das Filter möglichst lange in der ununterbrochen laufenden Leitung. Ferner ist zu beachten, daß die zugegebenen Reagenzien Sauerstoff enthalten, und zwar entsprechen nach Beobachtungen des Verfassers 0,1 ml Mangan(II)-chloridlösung 1,0 μg Sauerstoff/l Wasser, 0,2 ml Natronlauge 1,4 μg Sauerstoff/l Wasser. Bei Eisenmengen bis 20 μg/l Wasser braucht eine Eisenkorrektur nicht angebracht werden, da die durch die Reagenzien zugeführten Sauerstoffmengen praktisch denselben Betrag erreichen. Dies ist der Fall, wenn der p_H-Wert des Speisewassers 9,5—9,6 beträgt. Bei p_H-Werten von unter 8 muß der Eisengehalt jedoch berücksichtigt werden. Die Sauerstoffbestimmung nach Winkler liefert nach Mitteilung des Verfassers erst bei Mengen von über 50—60 μg/l Wasser richtige Werte. Auch hier muß der durch die Reagenzien eingeschleppte Sauerstoff berücksichtigt werden, da dessen Menge relativ hoch ist. A. Eichler.

Für die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit o-Tolidin haben A. Splittgerber, K. R. Müller, E. Ulrich und E. Reling[1] auf Grund kritischer Untersuchungen der von F. R. McCrumb und W. R. Kenny[2], J. Haslam und G. Moses[3] sowie M. Zimmermann[4] angegebenen Methoden für die Kesselhauspraxis folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet: Das mit Kühler entnommene Wasser läßt man auf den Boden einer Sauerstoffbestimmungsflasche von etwa 100 ml Inhalt einfließen und läßt eine mindestens dem 10fachen Flascheninhalt entsprechende Menge überfließen. Nach Herausziehen des Einleitungsschlauches oder -rohres läßt man mittels Pipette 0,5 ml 40%ige Mangan(II)-chloridlösung und darauf 0,5 ml 70%ige Kalilauge in die Flasche fließen, wobei die Pipettenspitzen bis auf den Boden der Flasche reichen müssen. Unter Vermeidung der Bildung von Luftblasen wird die Flasche sofort verschlossen, mehrmals umgedreht und $^1/_2$ Std. am besten im Dunkeln, stehen gelassen. Den abgesetzten Niederschlag bringt man durch Zusatz von 2 ml 85%iger Phosphorsäure in Lösung, setzt zu der jetzt nicht mehr sauerstoffempfindlichen Lösung 1 ml o-Tolidinreagenslösung[5] zu und bringt nach 5 min einen Teil in eines der Vergleichsreagensgläser. Durch Vergleichen stellt man den in 100 ml enthaltenen Sauerstoff fest. Die Gelbfärbung des Tolidins ist der Sauerstoffmenge unter den angegebenen Verhältnissen nur bis zu einem Gehalt von 0,1 mg Sauerstoff/l proportional. Will man diesen Nachteil durch Verdünnen beheben, so ist zu beachten, daß die Genauigkeit der Methode durch zu starke Verdünnung sehr beeinträchtigt wird.

Herstellung der Vergleichslösungen nach Haslam und Moses: a) 0,625 g Kaliumdichromat werden unter Zusatz von 2,5 ml konz. Schwefelsäure mit dest. Wasser auf 250 ml aufgefüllt; b) 1,5 kryst. Kupfersulfat wird unter Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Mischung dieser Lösungen, mit dest. Wasser auf 100 ml gebracht, entspricht folgenden Sauerstoffgehalten (siehe Tabelle S. 391).

Bezüglich der von H. J. Meyer und Ch. Brack[6] angegebenen Methode schlagen die Verfasser zwecks Vermeidung der durch Eisen(III)-Ion verursachten Störungen

[1] Chem.-Ing. Techn. **22**, 542 (1950).

[2] J. Americ. Water Works Assoc. **21**, 400 (1929); vgl. diese Z. **109**, 369 (1937).

[3] J. Soc. chem. Ind. **57**, 344 (1938); vgl. diese Z. **118**, 190 (1939/40).

[4] Mittlg. der Vereinigung der Großkesselbesitzer **1949**, H. 6, S. 35, (2. berichtigte Fassung).

[5] Die Lösung enthält 0,1 g o-Tolidin in 100 ml 10%iger Salzsäure.

[6] Chem.-Ing.-Techn. **22**, 545 (1950).

Kaliumdichromat-Lsg. ml	Kupfersulfat-Lsg. ml	entspricht mg Sauerstoff/l
0,225	—	0,005
0,430	0,5	0,01
0,870	1,5	0,02
1,740	2,0	0,04
2,620	2,0	0,06
3,500	2,0	0,08
4,380	2,0	0,10

vor, bei Herstellung der o-Tolidin-Reagenslösung 100 ml 25%ige Salzsäure und 50 ml konz. Phosphorsäure auf 1 l Stammlösung zu verwenden. A. Eichler.

Die Methoden zur Bestimmung des Restchlors bei Wasserchlorierungen in Schwimmbecken usw. unterzieht G. U. Houghton[1] einer vergleichenden kritischen Beurteilung. Die bekannte *o-Tolidinmethode*[2] ist einfach und hochempfindlich, sie wird aber durch Nitrit, Eisen(III) und Mangan(III, IV) beeinträchtigt. N. S. Chamberlain und J. R. Glace[3] erreichten eine Verbesserung des Verfahrens dadurch, daß sie 1. mehr o-Tolidin anwandten, 2. in stark saurer Lösung (p_H 0,3—1,3) arbeiteten, wodurch die Störungen durch Fe(III) und NO_2^- geringer werden, 3. die Probe zu dem Reagens statt umgekehrt gaben, 4. als Standards für den Farbvergleich gepufferte Chromatlösungen ohne $CuSO_4$-Zusatz verwendeten. Nach der neuen Arbeitsweise ist die Farbe beständiger und das Beersche Gesetz gilt zwischen 1,5 und 10 Teilen Chlor je Million. Die Störung durch Mangan bleibt aber bestehen. Die *o-Tolidin-Blitzprobe* von P. C. Laux[4] kann zum qualitativen Nachweis von freiem Chlor neben Chloramin dienen. Man mischt mit o-Tolidin-Reagens und beobachtet die Geschwindigkeit der Farbentwicklung. Langsame Farbentwicklung zeigt die Gegenwart von Chloramin an. Mangan stört. Das Verfahren ist zur raschen Kontrolle des Wassers in Schwimmbecken gut anwendbar. Die *o-Tolidin-Arsenitprobe* von F. J. Hallinan[5] gestattet die Unterscheidung zwischen freiem und gebundenem Chlor und ermöglicht außerdem eine Korrektur für störende Substanzen. Man macht von der Tatsache Gebrauch, daß unter den angewandten Bedingungen Arsenit nur Chlor und Chloramin, aber nicht Nitrit, Eisen(III) oder Mangan(III, IV) reduziert. Freies Chlor wird gemessen, indem man Arsenit unmittelbar nach dem o-Tolidin zufügt, so daß Chloramin reduziert wird, bevor es Zeit hat, eine Farbe zu entwickeln. Durch Messung ohne Arsenit erfährt man die Summe von gesamten Restchlor- und störenden Oxydationsmitteln, die störenden Oxydationsmittel allein werden erfaßt, indem man Arsenit vor dem Tolidin zusetzt; aus den Zahlen kann man die Gehalte an Gesamtchlor, freiem und gebundenem Chlor berechnen. Das Verfahren hat sich als sehr brauchbar erwiesen. Die Temperatur ist stets gleich zu halten. Spuren von Brom-Ionen stören, da sie die Farbentwicklung durch Chloramin beschleunigen. Durch die sehr genaue *amperometrische Titration* mit Natriumarsenit in neutraler Lösung mit Ag-Anode und Au- oder Pt-Kathode ermittelt man nach H. C. Marks und J. R. Glass[6] das freie Chlor, nach Zusatz von Kaliumjodid als „Aktivator" das Chloramin, Nitrit, Eisen

[1] Analyst (Lond.) **75**, 180 (1950).

[2] J. W. Ellins und S. J. Hauser, Ind. Eng. Chem. **5**, 915 (1139); vgl. diese Z. **61**, 196 (1923).

[3] J. Amer. Water Works Assoc. **35**, 1065, 1205 (1943).

[4] J. Amer. Water Works Assoc. **32**, 1027 (1940).

[5] J. Amer. Water Works Assoc. **36**, 296 (1944).

[6] J. Amer. Water Works Assoc. **34**, 1227 (1942).

und Mangan stören nicht. Bis zu 10 Teile Chlor je Million können auf 0,1% genau bestimmt werden. Die rote Farbreaktion mit *p-Aminodimethylanilin* gibt freies Chlor bei p_H 6,0, Chloramin erst bei p_H 4,0[1]. A. T. Palin[2] arbeitete die Reaktion zu einem quantitativen Verfahren aus, bei welchem Chlor und Chloramin getrennt bestimmt werden. Die durch Mangan verursachte Störung kann in Rechnung gesetzt werden, indem man Mangan nach Reduktion des Chlors durch Arsenit bestimmt. Mit Standard-Vergleichslösungen (Jodlösungen + Reagens + Puffer) können Chlorgehalte zwischen 0,1 und 2,0 Teilen je Million bestimmt werden. Die *Methylorangemethode* für freies Chlor ist von M. Taras[3] zu einem colorimetrischen und einem Mikrotitrationsverfahren mit Methylorangelösung ausgebaut worden, das vielleicht noch Bedeutung erhalten wird. Die *„neutrale" o-Tolidinmethode*, die von P. C. Laux und J. B. Nickel[4] vorgeschlagen wurde, beruht darauf, daß bei niedriger Acidität nur das freie Chlor, nicht aber Chloramin eine Färbung gibt. Die Farbe hängt sehr vom p_H-Wert ab und verblaßt rasch. Nach A. T. Palin[5] erhält man aber bei p_H 5—6 in Gegenwart von Metaphosphat mit einem o-Tolidin-Chlorverhältnis 6 : 1 eine beständige reinblaue Farbe und kann Cl_2-Gehalte bis 4 Teile je Million durch Vergleich mit Farbgläsern bestimmen; größere Chlorgehalte können mit Eisen(II)-salzlösung titriert werden. Nach Zugabe von KJ gibt auch Monochloramin eine blaue Farbe und kann titriert werden. Di- und Trichloramin können zusätzlich unter Zuhilfenahme einer Extraktion mit CCl_4 ermittelt werden. Oxydiertes Mangan stört, es kann aber bestimmt werden, nachdem man Chlor mit Arsenit reduziert hat. Eisen(III) und Nitrit stören nicht. Zur *jodometrischen Bestimmung* des freien Chlors verwendet man 500—1000 ml Probe und titriert mit 0,0005 n Thiosulfatlösung, deren Wirkungswert unter den gleichen Bedingungen festgestellt wird. Man kann noch 1 Teil Chlor in 1 Million Teilen Wasser bestimmen, vorausgesetzt, daß Nitrit und Mangan abwesend sind und der Eisengehalt 2 Teile je Million nicht übersteigt. Die von R. F. Milton[6] vorgeschlagene Cyanidmethode, die auf der Bildung von CNCl und der Reaktion desselben mit Pyridin und aromatischen Aminen beruht, ist sehr empfindlich, versagt aber bei Chlorgehalten über 4 Teilen je Million. H. Zellner.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Sulfat-Ionen niedriger Konzentration, z. B. in Speisewasser, Abwasser, Kesselwasser, benutzen J. R. Munger, R. W. Nippler und R. S. Ingols[7] ein Verfahren, bei dem nach Fällung mit bekannten Mengen Bariumchloridlösung der Bariumüberschuß mit magnesiumhaltiger Versenat-(Dinatriumdihydroäthylendiamintetraacetat)lösung zurücktitriert wird. Da sich mit dem Versenatverfahren auch die Härte bestimmen läßt[8], kann man einschließlich Alkalinität in 1 Std mehrere Wasserproben untersuchen. Die Genauigkeit ist bei Konzentrationen von $5 : 1 \cdot 10^6$ noch befriedigend und steigt bei größeren Mengen.

---

[1] W. A. Moore, J. Amer. Water Works Assoc. **35**, 427 (1943).

[2] Analyst **70**, 203 (1945).

[3] J. Amer. Water Works Assoc. **38**, 1146 (1946); Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **19**, 342 (1947).

[4] J. Amer. Water Works Assoc. **34**, 1785 (1942).

[5] J. Inst. Water Eng. **2**, 100 (1949).

[6] Nature **164**, 448 (1949); vgl. diese Z. **131**, 57 (1950).

[7] Analytic. Chemistry **22**, 1455 (1950).

[8] W. Biedermann und G. Schwarzenbach, Chimia **2**, 56 (1948); G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. Chimica Acta **31**, 1029 (1948); H. Diehl, Ch. A. Goetz und C. C. Hach, J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 40 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951); **134**, 211, 214 (1951).

Arbeitsweise. Nach Bestimmung der Härte mit Versenat[1] sowie der Alkalinität mit Standard-Salzsäurelösung setzt man zu einem dritten Anteil von 50 ml Probeflüssigkeit die zur Zerstörung der Alkalinität eben ausreichende Menge 0,02 n Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine gemessene Menge 0,02 n Bariumchloridlösung (je nach erwartetem Sulfatgehalt 5—10 ml) zu und hält einige Sekunden im Kochen. Nach Abkühlung des Gefäßes gibt man 10 ml Pufferlösung (8,25 g Ammoniumchlorid und 113 ml konzentriertes Ammoniak zu 1 l gelöst ergeben p_H 10,0 bei Zusatz von 10 ml zu 50 ml Probe) und 5 Tropfen Indicator Eriochromschwarz T (0,4%ige alkoholische Lösung) hinzu und titriert dann mit 0,02 n magnesiumhaltiger Versenatlösung zurück. Da der zuerst erhaltene Umschlagspunkt mit Bariumchlorid und Calciumchlorid nicht scharf genug ist, steigert man die Empfindlichkeit durch weiteren Zusatz von ein wenig 0,02 n Magnesiumchloridlösung und titriert so zu Ende. (Der Indicator ist gegen Magnesiumsalz besonders empfindlich.) Man benutzt möglichst denselben Farbumschlag wie bei der Härtebestimmung. Der Gesamtverbrauch von Versenat ist vom Teilverbrauch für die Härtebestimmung, dem Barium- und Magnesiumchloridzusatz abzurechnen. Störungen des Versenatverfahrens durch Cu, Mn, Co und Ni können nach den Arbeitsweisen von Diehl, Goetz und Hach[1] sowie J. D. Betz und C. A. Noll[2] beseitigt werden. H. Zellner.

In einem Zusatz zu einer früheren Arbeit[3], welche die *maßanalytische Bestimmung von Chlorid mit Mercurinitrat* unter Verwendung eines Diphenylcarbazon-Bromphenolblau-Mischindicators zum Gegenstand hatte, präzisiert F. E. Clarke[4] die Vorschrift für die Herstellung der $Hg(NO_3)_2$-Lösung, um mit möglichst kleiner Menge Salpetersäure auszukommen. Man löst die für die Bereitung von 1 l 0,1 n Lösung erforderliche Menge $Hg(NO_3)_2$ in 100 ml Wasser und 1,0—1,5 ml konz. HNO_3. Durch entsprechende Verdünnung fertigt man daraus die 0,025 n Maßlösung. Man kann auch für die Bereitung von 1 l 0,025 n Lösung erforderliche Menge $Hg(NO_3)_2$ direkt in 25—50 ml Wasser und 0,25—0,40 ml konz. HNO_3 lösen. Die auf die eine oder andere Art hergestellte Lösung hat den p_H-Wert 2,25—2,50. Der geringe Säuregehalt beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode, die von der Einhaltung eines p_H-Bereichs von 3,0—3,5 abhängt, nicht wesentlich. — Zur Erzielung einer extremen Genauigkeit werden 2 Korrekturen empfohlen. 1. Korrektur für die Indicatorempfindlichkeit: Man führt eine Blindtitration mit Cl'-freiem Wasser aus, das die gleichen Indicator- und Säuremengen wie die Probe am Titrationsendpunkt enthält. 2. Korrektur für die Acidität der Maßflüssigkeit. Man gibt zur Probelösung von vornherein etwas weniger als die erforderliche Menge der $Hg(NO_3)_2$-Lösung, danach den Indicator, stellt jetzt erst, wie früher angegeben, auf den richtigen p_H-Wert ein und titriert. H. Mesech.

Zur Anreicherung und Bestimmung von Jod-Ion in Mineralwasser benützen H. Ballczo und G. Mondl[5] den irreversibeln Ionenaustausch mit Silberbromid, wodurch sich noch 1,7 μg J Jod bestimmen lassen. Die eigentliche Bestimmung erfolgt nach Freimachen des Jods durch Chlorwasser mit 0,001 n Thiosulfatlösung im Reagensglas in Doppeltitration unter Rühren mit einem Kugelrührstab. Die

[1] W. Biedermann und G. Schwarzenbach, Chimia **2**, 56 (1948); G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. Chimica Acta **31**, 1029 (1948); H. Diehl, Ch. A. Goetz und C. C. Hach, J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 40 (1950); vgl. diese Z. **132**, 442 (1951); **134**, 211, 214 (1951).

[2] J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 49 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 553 (1950); vgl. diese Z. **134**, 60 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1458 (1950).

[5] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951).

Jod-Stärkereaktion wurde durch eine neuartige Zusammensetzung der Stärkelösung empfindlicher gemacht. Den Fällungsaustausch nehmen die Verfasser in einem Röhrchen von 5 mm Durchmesser und 40 mm Länge vor. Der unterste Teil des Röhrchens wird kurz, aber stark belichtet, um Kolloidalwerden des Silberjodids zu verhüten. Der obere Teil wird durch einen Lacküberzug vor Licht geschützt. Der Austausch ist vom p_H-Wert der Probelösung nur sehr wenig abhängig.

Zur *Herstellung des Austauschers* tränkt man ausgeglühte Bimssteinstückchen mit siedender konzentrierter Silbernitratlösung, fällt die Lösung nach einiger Zeit noch heiß mit konzentrierter Kaliumbromidlösung, filtriert durch ein Faltenfilter, wäscht mit destilliertem Wasser und füllt noch feucht über einen Glaswollepfropfen in das Fällungsröhrchen. Die Silberbromid-Bimssteinmischung ist, im Dunkeln aufbewahrt, fast unbegrenzt haltbar. Um ein mögliches Trübläufen der ersten Anteile des zu untersuchenden Wassers zu verhüten, gibt man zunächst destilliertes Wasser auf, bis dasselbe völlig klar durchläuft. Die Durchlaufgeschwindigkeit des Mineralwassers soll 50—60 Tropfen/min, d. h. 20—30 ml/10 min betragen.

Für die Bestimmung schickt man je nach dem zu erwartenden Jodgehalt 1—2 l Wasser durch eine 1—2 g Silberbromid fassende Austauschersäule, wäscht mit 100 ml destilliertem Wasser nach, stößt die Austauscherfüllung in einen 100 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben und läßt mit 20—25 ml frisch bereitetem, gesättigtem Chlorwasser 24 Std stehen. Nach Öffnen des Kolbens stellt man ihn 1 Std auf ein siedendes Wasserbad, saugt dann den Inhalt in einen 50 ml-Meßkolben und füllt auf. Man entnimmt je 30 ml und 5 ml, engt die größere Menge etwas ein, füllt in zwei farbgleiche geräumige Reagensgläser von gleichem Durchmesser und bringt nach Titration der kleineren Menge auf gleiches Endvolumen. Für ein Endvolumen von 25—30 ml verwendeten die Verfasser 1 ml 5%ige Kaliumjodidlösung und 1,5 ml gesättigte Citronensäurelösung, wodurch ein Anfangs-p_H-Wert von etwa 2 erreicht wird. Nach 1 min titriert man auf schwache Gelbfärbung, setzt 12 Tropfen Stärkelösung zu und titriert auf farblos.

Kaliumchlorid-Salicylsäure-Stärkelösung: Man löst 0,1—0,2 g Salicylsäure z. A. in 70 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und sättigt nach dem Erkalten unter Schütteln mit Kaliumchlorid z. A. Ferner löst man 1 g lösliche Stärke in 20 ml siedendem Wasser, gibt die Lösung zu 80 ml der Kaliumchlorid-Salicylsäurelösung, läßt 24 Std stehen und filtriert. Diese Lösung ist monatelang haltbar. A. Eichler.

---

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur. K. Winterfeld, *Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie und Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse*. Dritte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 374 Seiten mit 64 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1950. Preis geb. DM 14,—.

Über die im Jahre 1947 erschienene 2. Auflage des Werkes von Winterfeld ist an dieser Stelle berichtet worden[1]. In der Neuauflage konnten einzelne Darstellungsvorschriften erweitert und verbessert werden. Die Zahl der beschriebenen Präparate wurde entsprechend der Entwicklung der Arzneimittelchemie erhöht, ebenso hat der von M. Rink mitbearbeitete Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse eine Vervollständigung erfahren. Das Buch wird zweifellos auch in Zukunft den Studierenden der Pharmazie und Chemie ein zuverlässiger Ratgeber sein. A. Kurtenacker.

[1] Vgl. diese Z. **129**, 317 (1949).

Zur Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid in pharmazeutischen Präparaten empfehlen W. J. Mader und H. A. Frediani[1] das amperometrische Verfahren von H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks[2]. Der verwendete einfache Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. In dem „H"-artigen Titriergefäß ist eine Zelle über eine Kaliumnitrat-Agar-Brücke mit der anderen, als Bezugselektrode dienenden Zelle verbunden. Die rotierende Platin-Elektrode wird durch einen kleinen Motor in Drehung versetzt (400—700 U/min) und ist mit dem positiven Pol eines Mikroamperemeters (0—100 Mikroamp. in 50 Skalenteilen, durch Nebenschlußwiderstände in mehrere Bereiche einstellbar) verbunden. Die Elektrode wird so hergestellt, daß man in das Ende eines Glasrohres von 6 mm ⌀ einen starken Platindraht so einschmilzt, daß 5—10 mm Draht frei herausragen und Draht und Glas rechtwinklig etwa 2 cm von der Drehachse abstehen. Die Verbindung mit dem ableitenden Kupferdraht bildet Quecksilber im Innern des Rohres. Als Bezugselektrode verwendet man zur Chlorid- und Bromidbestimmung eine gesättigte Kalomelelektrode und zur Jodidbestimmung die Quecksilberjodid-Elektrode von Kolthoff und Harris[3]. Zur Herstellung der Agar-Brücke löst man 3 g Agar in 100 ml siedendem destilliertem Wasser, fügt 18 g Kaliumnitrat zu und läßt noch einige Minuten sieden. Zur Füllung der Brücke wird deren eine Seite mit einem Korken verschlossen und warm Agarlösung eingefüllt, nach dem Erkalten der Korken entfernt und von der anderen Seite ausgefüllt.

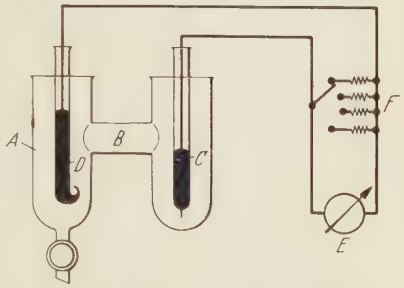

Abb. 1. Apparat zur Halogenbestimmung nach Mader und Frediani.
A Titrationszelle; *B* Agar-Kaliumnitrat-Brücke; *C* Bezugselektrode; *D* rotierende Platinelektrode; *E* Mikroamperemeter, *F* Shunts.

Zur Durchführung der Bestimmung der drei Halogene einzeln und in Gemischen nebeneinander dient die im wesentlichen unveränderte Arbeitsweise von Laitinen und Mitarbeitern[3]. W. Hennig.

Bestimmungsverfahren für Aspirin, Phenacetin, Coffein und Thenylenhydrochlorid arbeiteten W. H. Washburn und E. O. Krueger[4] aus. Die Bestimmung der ersten drei Stoffe erfolgt durch Messung der Infrarot-Absorption der Lösungen in Chloroform. Thenylenhydrochlorid, das kein genügend scharfes Absorptionsband im Ultrarot besitzt, wird colorimetrisch als Reineckat bestimmt. Die Trennung des Thenylens von den anderen Stoffen erfolgt auf Grund der Tatsache, daß die Di- und Trihydrochloride von Thenylen in Chloroform unlöslich sind, während die anderen Verbindungen damit ausgeschüttelt werden können. Das Thenylenhydrochlorid wird gesondert colorimetrisch als Reineckat bestimmt.

Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Coffein: Die Einwaage des Substanzgemisches wird in einem 250 ml-Scheidetrichter in 50 ml Wasser suspendiert. Dazu gibt man 5 ml verdünnter Salzsäure (Verdünnungsgrad nicht angegeben), schüttelt 1 min stark und läßt 1 min lang stehen. Aspirin erfährt unter diesen Bedingungen keine merkliche Hydrolyse. Dann extrahiert man nacheinander mit

[1] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 24 (1951).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 355 (1946); vgl. diese Z. **128**, 317 (1948).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 315 (1948).
[4] J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **39**, 473 (1950).

25, 20, 20, 20, 15 und 15 ml Chloroform und filtriert durch chloroformgetränkte Watte in einen Kolben. Auf dem Dampfbad verdampft man die Lösung im Stickstoffstrom bis zur Trockne. Man trocknet im Vakuumexsiccator 2 Std lang, löst in genau 20 ml Chloroform und bestimmt die Durchlässigkeit der Lösung im Infrarotspektrometer bei 8,99, 9,27 und 10,26 μ. Die Konzentration jeder Komponente wird graphisch, wie früher beschrieben[1], bestimmt.

Zur Bestimmung von *Thenylenhydrochlorid* löst man den Inhalt zweier Kapseln in 100 ml 0,1 n Salzsäure, schüttelt und filtriert. Zu 10 ml des klaren Filtrates fügt man 5 ml einer frisch bereiteten Ammoniumreineckatlösung (3 g 100 ml Wasser, filtriert) vermischt gründlich und läßt 10 min stehen. Der Niederschlag wird im Gooch-Tiegel gesammelt und bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit 5 ml-Portionen eiskalten Wassers gewaschen. Hierauf saugt man durch den Tiegel Luft, bis der Niederschlag trocken ist. Mit mehreren 5 ml-Portionen eines Gemisches aus gleichen Teilen Aceton und Alkohol wäscht man das Thenylenreineckat aus dem Tiegel unter Saugen und bringt das Filtrat auf genau 50 ml. Die Färbung dieser Lösung wird nun bei 425 mμ gemessen und der Gehalt aus einer Eichkurve (gewonnen mit bekannten Thenylenhydrochloridlösungen mit 2—7 mg Substanz) abgelesen. Die Reproduzierbarkeit der Methode entspricht etwa $\pm$ 2%.

H. Freytag.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Metapyrilenhydrochlorid und verwandten antihistaminwirksamen Derivaten von N-(2-pyridyl)-äthylendiamin wird von E. W. Martin und J. W. E. Harrisson[2] angegeben. 100 mg Metapyrilen- oder Thenylpyramin-Hydrochlorid werden in 500 ml Wasser gelöst und 10 ml dieser Lösung auf 100 ml verdünnt. Die UV.-Absorption der Lösung ist bei 237 bis 238 mμ sehr wenig, bei 304—314 mμ beträchtlich p_H-abhängig. Mit Lösungen in 1,0 n Salzsäure erhaltene Eichkurven entsprechen dem Beerschen Gesetz (237,5 mμ). Die Methode ist, auch für pharmazeutische Zubereitungen (Sirup, Elixire, Lösungen) sehr genau und unterliegt wenig Störungen. H. Freytag.

Die colorimetrische Bestimmung von N(2-Pyridyl)-substituierten Antihistaminpräparaten gelingt nach den Angaben von H. M. Jones und R. S. Brady[3] mit Bromcyan in Kaliumphthalat-Lösung, wobei sich auf Zusatz von Anilin eine gelbe Farbe entwickelt. Man kann so noch 0,5—10 mg ml von Tripelennamin (Pyribenzamin) bestimmen. Man benötigt an Reagenzien eine 4%ige Bromcyanlösung in Wasser, 4%iges Anilin in Alkohol und eine 2%ige wäßrige Lösung von Kaliumphthalat. Außerdem wird eine Stammlösung der Droge gebraucht. Aus Tabletten, Kapseln, Extrakten und Salben stellt man wäßrige Extrakte her. Zu 3 ml dieser Extrakte oder der Standardlösung gibt man 1 ml Bromcyan-Lösung und 5 ml Kaliumphthalat-Lösung und nach 15 min 1 ml Anilinlösung. Nach 20 oder mehr Minuten mißt man die Farbe im Photocolorimeter bei 400—465 mμ. Ein Leerwert ist notwendig. Die Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode ist ausgezeichnet. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die Reaktion beruht darauf, daß der Pyridinring geöffnet wird und das hypothetische Zwischenprodukt mit Anilin einen gefärbten Stoff ergibt. K. Hinsberg.

Physikalische Eigenschaften und mikrochemische Reaktionen von Methadonhydrochlorid, das auch unter dem Namen Polamidon oder Amidon und Dolophin als Morphinersatz in den Handel gebracht wird, beschreiben C. E. Hubach und

[1] Washburn, W. H., u. E. O. Krueger: J. Amer. pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **38**, 12, 623 (1949); vgl. diese Z. **132**, 364 (1951).

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Scient. Ed. **39**, 390 (1950).

[3] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Scient. Ed. **38**, 579 (1949).

F. T. Jones[1]. Das Salz schmilzt bei 230—242°, es löst sich in Wasser leicht zu einer 10%igen Lösung, ist auch in Äthanol, aber nicht in Äther löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird die freie Base auf Ammoniak- oder Alkalizusatz als Öl abgeschieden und kann mit Chloroform, Äthyläther oder Petroläther extrahiert werden. Aus der gewöhnlich als optisch inaktives Racemat vorliegenden Verbindung kann die links- und rechtsdrehende Komponente dargestellt werden. Die krystalloptischen Daten des Methodonhydrochlorides wurden bestimmt.

Mikrochemische Reaktionen wurden mit 28 Reagenzien angestellt. Mit KJ (5%), $K_4[Fe(CN)_6]$ (5%), $K_3[Fe(CN)_6]$ (5%), mit den Reagenzien von Mayer und Wagner sowie mit Lanthan- und Urannitrat (20%) ergeben wäßrige Lösungen von Methadonhydrochlorid auf dem Objektivträger charakteristische Krystallfällungen, die in der Originalarbeit abgebildet sind[2]. Das UV-Absorptionsspektrum der Lösungen des Methadonhydrochlorides und der freien Base kann ebenfalls zur Identifizierung der Substanz herangezogen werden. Alkoholische Lösungen des Hydrochlorids weisen zwei charakteristische Absorptionsmaxima auf: $\lambda_{max} = 294$ mμ mit einer molaren Extinktion $\varepsilon_{max} = 460$ und $\lambda_{max} = 259$ mμ (Phenylbande) mit $\varepsilon_{max} = 480$. Das Minimum liegt bei 275 mμ mit $\varepsilon = 300$. Bei wäßrigen Lösungen verschiebt sich das langwellige Maximum auf 292 mμ unter Zunahme der Absorption ($\varepsilon = 520$). Das Spektrum der freien Base, gelöst in Alkohol oder Hexan, weicht in seinem langwelligen Teil nicht von dem des Hydrochlorids ab. Bei kürzeren Wellenlängen ist dagegen die Absorption stärker. Eine 10 mg%ige Lösung ist bei 1 cm Schichtdicke für Absorptionsmessungen geeignet. K. Gaede.

Alkaloide. *Eine kurze Notiz über die Bestimmung von Alkaloiden durch Ionenaustausch* veröffentlichen A. Jindra und J. Pohorsky[3]. Die Verfasser bedienen sich einer Säule von präpariertem Amberlit IR-4B, deren Reaktionsmechanismus einen Anionenaustausch in 2 Phasen darstellt. Die ablaufende Alkaloidlösung wird in Mikro- oder Halbmikrotechnik elektrometrisch mit 0,01 n Salzsäure auf *Sprung* titriert. Elektrode: Glas-, günstiger noch die Antimonelektrode; Chinhydron soll nur beschränkt brauchbar sein. Die Arbeitsweise baut sich auf der als gangbar erwiesenen Methodik einer früheren Arbeit A. Jindras[4] auf, bei der nach analogem Prinzip 0,1—0,2 g Alkaloidsalz in 20 ml Alkohol durch die Amberlitsäule gegeben und unter Nachwaschen der Säule mit 50 ml Alkohol von 50° die ablaufenden Flüssigkeiten gleichfalls mit Salzsäure, allerdings hier colorimetrisch mit Methylrot-Methylenblau-Indicator, titriert wurden. Es werden nunmehr (ohne auf Einzelheiten des Ionenaustausches einzugehen) neu entwickelte Standardvorschriften für die Mikro- und Halbmikrobestimmung von *Arecolinhydrobromid, Atropinsulfat, Cocainhydrochlorid, Codeinphosphat, Homatropinhydrobromid, Morphinhydrochlorid, Papaverinhydrochlorid, Pilocarpinhydrochlorid, Chininhydrochlorid* und *-sulfat, Scopolaminhydrobromid* und *Strychninnitrat* angekündigt. Da die Untersuchungen den speziellen Zweck verfolgen, Analysenverfahren für Stoffe der Tschechoslowakischen Pharmakopoe I zu entwickeln, wird die Methodik auch auf einige alkaloidhaltige Drogen und Galenikas des genannten Arzneibuches ausgedehnt; für diese wird gleichfalls die erfolgreiche Ausarbeitung von Vorschriften — auch hier ohne deren nähere Beschreibung — angekündigt.

R. Klockmann.

---

[1] Analytic. Chemistry **22**, 595 (1950).

[2] Vgl. dazu auch J. A. Schuldiner, Analytic. Chemistry **21**, 298 (1949); vgl. diese Z. **131**, 474 (1950).

[3] J. of Pharmacy **2**, 361 (1950).

[4] J. of Pharmacy **1**, 87 (1949); durch Chem. Abstr. **43**, 4809 (1949).

Die maßanalytische Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Belladonnablättern wird von H. VOGT[1] mittels REINECKE-Salz vorgenommen. Die gepulverten Belladonna-Blätter werden mit Äther und Ammoniak unter Schütteln wie üblich extrahiert. Man klärt den ätherischen Auszug durch Schütteln mit Wasser und engt eine gewogene Menge hiervon ein. Im Scheidetrichter schüttelt man mit sehr verdünnter Salzsäure aus und engt die salzsaure wäßrige Phase auf 5 g ein. Daraus fällt man die Alkaloide durch Zugabe von 5 ml REINECKE-Salzlösung aus, läßt unter Eiskühlung stehen, saugt ab und wäscht mit Eiswasser. Das Reineckat löst man in wenig Aceton, verdünnt mit Wasser und hydrolysiert unter Zusatz von alkalischer Seignette-Salzlösung. Nach dem Ansäuern mit HNO_3 und Zugabe einer bestimmten Menge 0,1 n $AgNO_3$-Lösung wird der $AgNO_3$-Überschuß mit 0,1 n NH_4CSN-Lösung gegen Fe-Alaun zurücktitriert.

Ausführungsbeispiele: *1. Bestimmung von* REINECKE-*Salz*: 20 ml einer frisch bereiteten und filtrierten, 5,28 mg dieses Salzes enthaltenden Lösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit aufgesetztem Trichter mit 40 ml Wasser und 1 ml alkalischer Seignette-Salzlösung (FEHLING A.) durch 10 min langes Kochen hydrolysiert. Nach dem Erkalten fügt man 20 ml 25%ige Salpetersäure zu und versetzt mit 5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, worauf zurücktitriert wird. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 8,4 mg REINECKE-Salz.

2. *Bestimmung von Atropin*: Eine Lösung von 6 mg Atropinsulfat in 2 ml 0,1 n Salzsäure versetzt man mit 3 ml Wasser, fügt 5 ml REINECKE-Salzlösung (0,1 : 20) zu, saugt das gefällte Alkaloid ab und wäscht mit 20 ml Eiswasser nach. Den Niederschlag löst man mit 2,5 ml Aceton in einem ERLENMEYER-Kolben, spült mit 40 ml Wasser Trichter und Filter nach und bringt nach Zugabe von 1 ml alkalischer Seignette-Salzlösung 10 min lang zum Sieden. Sodann wird wie unter 1. beschrieben titriert. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 8,45 mg Atropinsulfat (wasserfrei).

3. Bestimmung in Belladonnablättern: 3 g werden mit 30 g Äther und 2 g Ammoniak (10%) 30 min geschüttelt, der Äther wird durch Watte abgegossen und nach Zugabe von 2,5 g Wasser wird weitere 5 min geschüttelt. Man läßt 5—10 min absitzen, filtriert 15 g Äther (= 1,5 g Droge) in einen gewogenen ERLENMEYER-Kolben und engt auf 5 g ein. Diese Lösung wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit 2mal 5 ml Äther nachgespült und nun mit einem Gemisch von 2 ml 0,1 n Salzsäure und 3 ml Wasser, dann erneut mit je 5 ml Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden in gewogener Porzellanschale zu 5 g auf dem Wasserbade eingedampft. Die Fällung und Weiterverarbeitung erfolgt wie unter 2. beschrieben. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 7,23 mg Atropin. Die nach dieser Methode ermittelten Werte stimmen gut mit den nach der Methode der Pharm. Helv. V erhaltenen überein, während das Verfahren des DAB6 Überwerte liefert.

H. FREYTAG.

Eine Farbreaktion zum Nachweis von Cocain gibt A. RATHENASINKAM[2] an Das Cocain wird dabei in die Nitroverbindung übergeführt, die mit Alkalien eine Purpurfärbung liefert.

Etwa 0,5 mg der Substanz werden in einem Reagensglas mit 100 mg KNO_3 und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure in einem Wasserbad 10 min erhitzt. Nach Abkühlen wird auf 30 ml verdünnt und mit Chloroform einmal ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird verworfen. Die wäßrige Schicht wird ammoniakalisch gemacht und dann nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand aus dem Chloroformauszug wird mit 2 ml Aceton aufgenommen und mit 1—2 Tropfen

[1] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **90**, 1 (1951).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 169 (1950).

einer 10%igen Natronlauge versetzt. Noch 0,05 mg sollen eine leichte, aber wahrnehmbare Purpurfärbung geben. L. Acker.

Für die Bestimmung der Mutterkornalkaloide empfiehlt H. Neumann[1] eine colorimetrische Analysenmethode, die es gestattet, eine quantitative Bestimmung der Alkaloide bis hinab zu 0,00003 g durchzuführen. Die Methode beruht auf der von van Urk[2] gefundenen Reaktion von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Indol und seinen Derivaten. Da alle Mutterkornalkaloide den Indolring enthalten, geben auch sie eine Blaufärbung, die bereits von Schumacher und von Hampshire und Page zu photometrischen Bestimmungen ausgenutzt wurde. Die Neumannsche Methode stellt eine Verfeinerung und Vereinfachung dar und ermöglicht ebenfalls eine getrennte Bestimmung der „wasserunlöslichen Alkaloide" der Ergotamin- und Ergotoxingruppe einerseits und der „wasserlöslichen Alkaloide" der Ergometringruppe andererseits. Da Mutterkornalkaloide mit ähnlichen Molekulargewichten Kurven ergeben, die sich fast decken, lassen sich Ergotamin- und Ergometringruppe jeweils in einer Eichkurve erfassen. So wird für die Eichkurve der „wasserunlöslichen Alkaloide" fabrikfrisches „Gynergen-Sandoz" mit einem Gehalt von 0,1% Ergotamintartrat, 1:10 verdünnt (0,01%ig), als Stammlösung benutzt, für die Eichkurve der „wasserlöslichen Alkaloide" eine entsprechende Verdünnung von Ergometrintartrat.

Reagens: In gut gekühlter 65%iger Schwefelsäure werden 0,1 g Ferrichlorid und 0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (Fp. 70°) gelöst. In brauner Flasche ist das Reagens 1—2 Monate haltbar. Neumann verwendet das lichtelektrische Colorimeter nach Dr. B. Lange, ohne Farbfilter, mit KPG.-Küvette und mißt die prozentuale Absorption.

1. Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Mutterkorn: 20 g feingemahlenes Mutterkorn werden im Extraktionsapparat nach Twisselmann mit Petroläther (Kp. 40—60°) durch 5stündige Extraktion entfettet. Das entfettete Mutterkorn wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit 5 ml konzentriertem Ammoniak versetzt und 4mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten und filtrierten Ätherauszüge werden mit 90 ml Weinsäurelösung (2%ig) in einen Kolben gebracht, und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Die zurückgebliebene Weinsäurelösung wird filtriert und das Filtrat durch konzentriertes Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Die „unlöslichen Basen" (Ergotamin- und Ergotoxingruppe) fallen als grauweißer, flockiger Niederschlag aus. Man läßt über Nacht stehen und filtriert den Niederschlag ab. Das Filtrat füllt man auf 100 ml auf, pipettiert 3,3 ml in eine 10 ml-KPG.-Küvette, gibt 6,6 ml Reagens zu, schüttelt gut um und colorimetriert nach ½ Std. Bei zu starker Blaufärbung pipettiert man nur 1,65 ml oder weniger Weinsäurelösung in die Küvette, verdünnt mit Wasser bis auf 3,3 ml und verfährt wie oben. An Hand der Eichkurve läßt sich der Ergometringehalt ablesen.

Zur Bestimmung der „unlöslichen Basen" wird der oben erhaltene grauweiße Niederschlag durch Auftropfen von heißer 2%iger Weinsäure gelöst, auf 100 ml aufgefüllt und wie oben colorimetriert.

2. Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Fluidextrakten: 20 ml alkoholfreier Extrakt werden mit 5 g Natriumsulfat und 1 ml konzentriertem Ammoniak versetzt, im Scheidetrichter 3mal mit je 30 ml Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherauszüge 3mal mit je 20 ml Weinsäurelösung (2%ig) ausgeschüttelt. Die vereinigten Weinsäurelösungen werden im Wasserbad vom Äther befreit, mit konzentriertem Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Weiterverarbeitung wie unter 1.

---

[1] Chemiker-Ztg. **1950**, 661, 677.

[2] Pharm. Weekbl. **66**, 473 (1929); vgl. diese Z. **92**, 79 (1933).

Wegen einer Mikroarbeitsweise zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in einem einzelnen Mutterkorn sei auf die Originalarbeit verwiesen. Zum Unterschied von der Makroarbeitsweise unter 1. wird bei der Mikromethode mit Methylenchlorid extrahiert und auf die Trennung in lösliche und unlösliche Basen wird verzichtet.
W. Hennig.

Eine neue qualitative Reaktion auf Yohimbin wird von L. S. Malowan[1] angegeben. Danach fügt man zur Lösung des Alkaloids in 1 ml konz. Salzsäure 4 Tropfen einer 2%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. Salzsäure und erwärmt. Nun versetzt man mit 2 Tropfen einer 0,05%igen $NaNO_2$-Lösung. In kurzer Zeit entsteht ein tiefblauvioletter Ring. Beim Schütteln färbt sich die ganze Lösung tiefblau. 1 mg Yohimbin gibt bereits eine deutliche Reaktion. Tabletten behandelt man ebenso. Die Farbstoffbildung ist auf verschiedene Kondensationsvorgänge zwischen Aldehyd und Indolverbindung zurückzuführen, wobei sich komplizierte Ringstrukturen ausbilden. H. Freytag.

Zur Bestimmung der Alkaloidmenge in der Lupine wendet E. V. Bojko[2] die jodometrische Mikromethode an, die auf der Anlagerung von Jod an die Alkaloide in bicarbonatalkalischer Lösung beruht. In Alkalihydroxyd- oder Alkalicarbonat-Lösung führt die Bildung von Jodat zu störenden Nebenreaktionen. Die Arbeiten wurden mit gelben, blauen und weißen Lupinen durchgeführt. Die Methode eignet sich besonders zur Untersuchung von alkaloidarmen Lupinensorten. — Man übergießt 1 g feingemahlene Substanz mit 15 ml eines Gemisches, bestehend aus 2 Teilen Äther und 1 Teil Chloroform, verrührt das Gemisch mit 1 ml 15%iger NaOH-Lösung und läßt 16 Std stehen. Der Kolbeninhalt wird dann in einen Scheidetrichter filtriert, der Rückstand 4mal gewaschen. Das Filtrat wird 30—40 sec mit 10 ml 1%iger Salzsäure geschüttelt. Nach dem Absetzen überführt man die untere farblose, alkaloidhaltige Schicht in einen 25 ml-Meßkolben, schüttelt die ätherische Schicht noch 3mal mit wenig 1%iger Salzsäure unter jeweiliger Trennung der Schichten. Der Kolbeninhalt wird bis zur Marke verdünnt. Man versetzt 10 ml der Lösung mit 5 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung, läßt 2—3 min stehen, fügt dann 5 ml 0,01 n Jodlösung und 0,5 g KJ zu, läßt 15 min im Dunkeln stehen, säuert mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure an und titriert das ungebundene Jod in Gegenwart von Stärke mit 0,01 n Thiosulfatlösung zurück. Als Molekulargewicht für Alkaloide der gelben Lupine wird 169, der blauen und weißen 174 angenommen. Man erzielt gut übereinstimmende Resultate mit der gewichtsanalytischen Methode. A. Trofi[illegible].

Zur Analytik pharmazeutisch verwendeter Polyäthylenoxyde bemerkt A. Wankmüller[3], daß diese zu Salben und Suppositorien verwendeten Substanzen mit einer Reihe von Alkaloidreagenzien und Schwermetallsalzen Fällungen geben, die leicht zu Irrtümern führen können. Die für die Verwendung in pharmazeutischen Präparaten in Frage kommenden, zwischen 37° und 60° schmelzenden Substanzen sind in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln in der Hitze teilweise löslich. Die pharmazeutisch verwendeten Polyäthylenoxyde reduzieren Silbernitrat zum Metall, sprechen jedoch nicht auf Nylanders Reagens oder Fehlingsche Lösung an. Es ist nicht sicher, ob diese Reduktionswirkung den Polyäthylenoxyden eigentümlich oder aber einem Emulgatorzusatz zuzuschreiben ist. Eine Tabelle führt die Eigenschaften der mit einer Reihe von Reagenzien erhaltenen Fällungen an. L. Acker.

[1] Analyst (Lond.) **75**, 338 (1950).
[2] Biochimija **15**, 548 (1950) (Russisch).
[3] Pharmazeut. Zentralhalle **88**, 308 (1949).